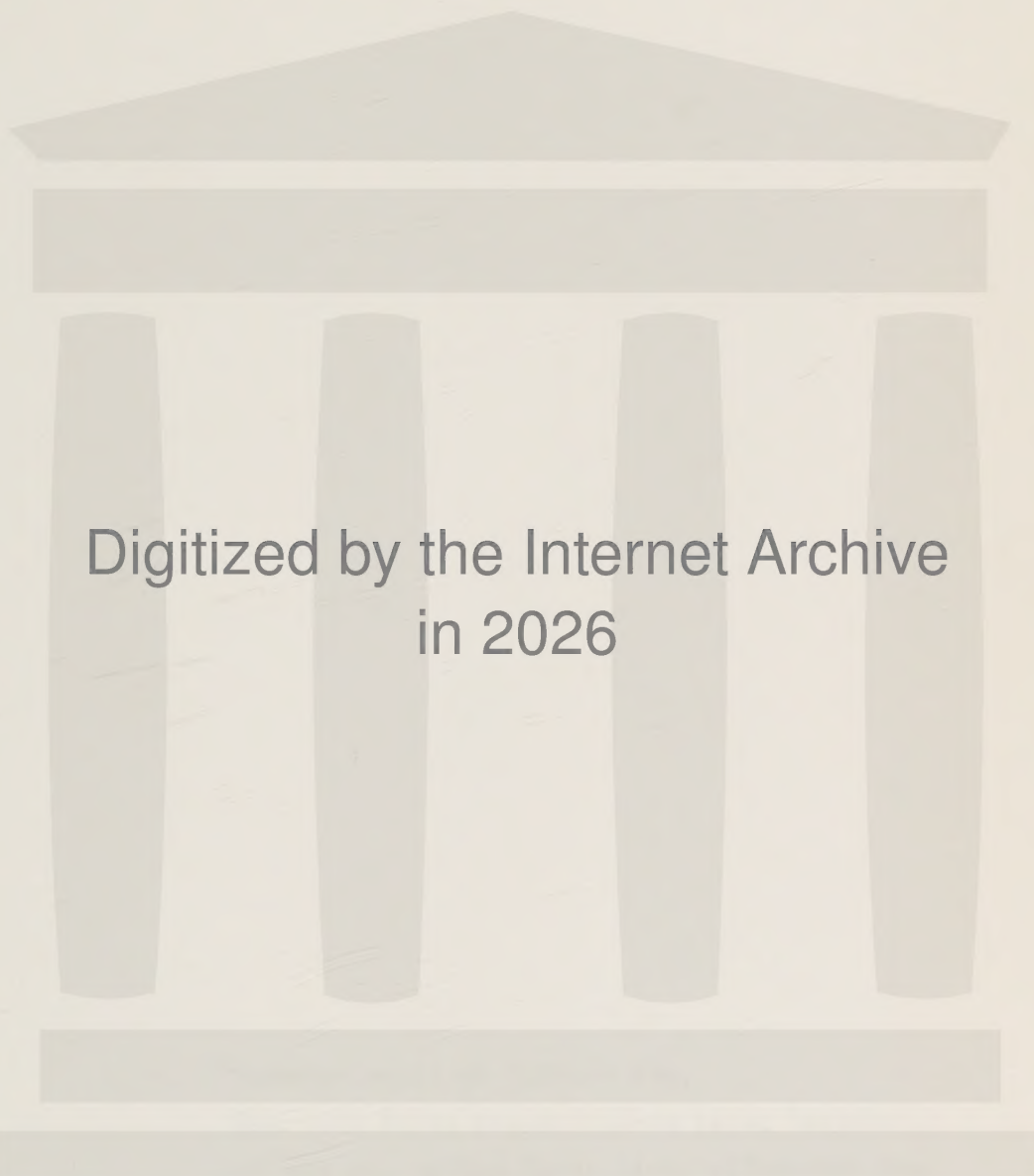


Beiträge zur Anwendung des ArF-Exciplex-Lasers in der Photochemie

Manfred P. Irion

München 1981



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555209_0036

"Geheimnisvoll am lichten Tag,
läßt sich Natur des Schleiers nicht berauben,
und was sie deinem Geist nicht offenbaren mag,
das zwingst du ihr nicht ab mit Hebeln
und mit Schrauben"

(Johann Wolfgang von Goethe, Faust I)



Beiträge zur Anwendung des ArF-Exciplex-Lasers
in der Photochemie

Inaugural-Dissertation zur Erlangung der Doktorwürde
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt von
Manfred Peter Irion
aus
Worms/Rhein

München, im Juni 1981

1. Gutachter: Prof. Dr. K. L. Kompa

2. Gutachter: Prof. Dr. H. Nöth

Tag der mündlichen Prüfung: 31.7.1981

ZUSAMMENFASSUNG

In der vorliegenden Arbeit wurden Anwendungsmöglichkeiten der neuen UV-Exciplexlaser in der Photochemie studiert.

Die meisten Versuche wurden mit dem ArF-Laser bei 193,3 nm unternommen, einige auch mit dem KrF-Laser bei 248,8 nm.

Im ersten, auf die Einleitung folgenden Kapitel (II) wird die generelle Funktionsweise und der praktische Aufbau dieser neuen Klasse von Lasern beschrieben. Zunächst ist der noch mit Bandleitern betriebene, eigenhändig zusammengebaute Laser dargestellt und anschließend die moderne Version, die schnelle Keramikkondensatoren verwendet.

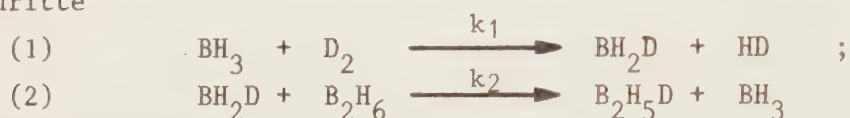
Kapitel (III) beschreibt einen Hauptzielpunkt der Arbeit, in dem speziell die hohe Energie der UV-Laser gegenüber den üblichen Lichtquellen ausgenutzt werden sollte. Mit einem abgestimmten ArF-Laser sollten die (2-0)-Cameron-Banden von gasförmigem CO angeregt werden. Da es sich hierbei um verbotene Übergänge handelt, mußten an den Laser jedoch so hohe Anforderungen (weite Verschiebung der Wellenlänge und enge Linienbreite) gestellt werden, daß das Experiment mit den zur Verfügung stehenden Mitteln in einem vertretbaren Zeitraum nicht erfolgreich abzuschließen war. Es wird über wichtige Literatur und über durchgeführte Experimente zur ArF-Laserabstimmung und CO-Anregung berichtet.

In Kapitel (IV) geht es vor allem um die Frage, inwiefern es möglich ist, mit UV-Laserstrahlung Photokatalysatoren zu erzeugen, die Kettenreaktionen auslösen. Am Beispiel der H_2/D_2 -Austauschreaktion wurde die photokatalytische Aktivität von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ -Bruchstücken (auch Fe selbst) untersucht. Es zeigte sich, daß mit fokussierter KrF-Laserstrahlung (249 nm) angeregtes Eisenpentacarbonyl eine H_2/D_2 -Reaktion sensibilisiert. Kommt es zur Bildung von Fe-Atomen, so erfolgt auch Katalyse.

Die Photochemie des Diborans in Kapitel (V) bildet den eigentlichen Kernpunkt dieser Arbeit, der auch in Zukunft noch umfangreicher erforscht werden soll.

Es gelang, nachzuweisen, daß bei der Anregung von B_2H_6 mit ArF-Laserstrahlung (193 nm, 10 ns) eine homolytische Spaltung in zwei Boranmoleküle (BH_3) erfolgt, die nun ihrerseits die weitere Chemie bestimmen. In Gegenwart von PF_3 lassen sie sich quantitativ als $BH_3 \cdot PF_3$ abfangen, bevor Konkurrenzreaktionen einsetzen können. In B_2H_6 erfolgt im wesentlichen Rekombination und zu einem geringen Teil B_4H_{10} -Bildung durch Reaktion mit B_2H_6 .

Zusammen mit D_2 wird durch den Laser eine Kettenreaktion ausgelöst und ein schneller H/D-Austausch induziert. Ein Mechanismus wurde aufgestellt und die Vorgänge mittels eines Computerprogrammes simuliert. Dadurch konnten die Geschwindigkeitskonstanten für die Elementarschritte



bestimmt werden.

Schließlich sollten in Kapitel (VI) einige kürzere Versuchsreihen dargestellt werden, die noch viele Möglichkeiten des weiteren Studiums beinhalten. Es sind keine völlig in sich abgeschlossenen Fragestellungen; ihr Zweck ist vielmehr, eine Übersicht darüber zu vermitteln, in welchen Bereichen der Photochemie UV-Laser zur Klärung verschiedenster Probleme beitragen können.

Bei der C_2H_4 -Photolyse (VI.1) mit dem ArF-Laser (193 nm) beobachtet man im Vergleich mit bekannten Experimenten einen erhöhten Anteil von Radikalreaktionen ($C_2H_5\cdot$, $CH_3\cdot$), was auf die hohe Intensität des Laserlichtes zurückzuführen ist. Ein in der Literatur postuliertes Schema von Primärreaktionen kann bestätigt werden.

Die C_2H_2 -Photolyse (VI.2) mit dem ArF-Laser bietet gegenüber den bisherigen Methoden den besonderen Vorteil, daß die Wellenlänge 193 nm nur den untersten angeregten Zustand des Acetylen besetzt und man so eine spezifische Photochemie betreiben kann. Der Mechanismus des Acetylen-Zerfalls scheint fast vollständig über angeregte Moleküle abzulaufen.

Gasförmiges Benzol (VI.3) scheint bei der Bestrahlung mit KrF-Laserlicht (249 nm) keine Nettoreaktion zu ergeben, während es bei der Anregung mit dem ArF-Laser (193 nm) polymerisiert und in geringer Ausbeute C_2H_2 und C_4H_2 liefert.

Im Gegensatz zu den gewöhnlichen Lichtquellen sind UV-Laser mit der Fähigkeit ausgezeichnet, durch ihre Kohärenz bei der Fokussierung hohe Leistungsdichten im Brennpunkt zu erzeugen und so bei vielen Molekülen Multiphotoneneffekte zu bewirken. Dies wird in Abschnitt (VI.4) bei der Anregung wässriger Benzollösungen ausgenutzt. Der fokussierte KrF-Laser (249 nm) ionisiert Benzol in flüssiger Phase, und in einer schnellen Ionenreaktion entsteht Phenol, bevor das Molekülion fragmentieren kann. Zu einem geringen Teil findet auch die übliche Photochemie von Benzol-Wasser-Lösungen statt. Die hier zum ersten Mal durchgeführte Multiphotonenchemie von C_6H_6 in H_2O besitzt möglicherweise ein größeres Anwendungspotential.

Zum Schluß sollte eine interessante photoinduzierte Gas-Festkörper-Reaktion (VI.5) verifiziert werden, was jedoch mißlang. Mit dem KrF-Laser (249 nm) bestrahlter fester Schwefel in einer Äthylen-Atmosphäre ergibt kein Äthylenepisulfid, wie in der Literatur berichtet, sondern lediglich Schwefelkohlenstoff. Ein Mechanismus zur Erklärung dieser Beobachtung wurde vorgeschlagen.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß die Anwendung der UV-Laser in verschiedenen Bereichen der Photochemie vielfältige neue Möglichkeiten eröffnet, die häufig von den bekannten Effekten abweichen.

Die vorliegende Arbeit besteht nicht aus einer einzigen Problemstellung, die nun gründlich nach allen Richtungen hin ausgearbeitet wurde. Vielmehr enthält sie insgesamt acht verschiedene Themenkomplexe, die oft miteinander nur wenig zu tun haben.

Durch diese Vielfalt ist es wohl möglich, daß beim Leser vielleicht ein gewisser Eindruck von Zerissenheit entsteht. Doch sollte die Arbeit mehr unter dem integrierenden Gesichtspunkt der Fragestellung gesehen werden, bei der es um die möglichen Anwendungen der UV-Laser in der Photochemie ging. Es liegt in der Natur dieses Problems, daß mehrere voneinander getrennte Gebiete in die Betrachtung einbezogen werden müssen.

I N H A L T S V E R Z E I C H N I S

I.	<u>EINLEITUNG</u>	1
II.	<u>ALLGEMEINE BESCHREIBUNG VON GEPULSTEN UV-HOCHLEISTUNGS- LASERSYSTEMEN</u>	3
II.1.	<u>Theoretische Grundlagen der Exciplex- und Excimerlaser</u>	3
	a) Edelgashalogenidlaser	5
	b) Exciplexlaser anderer Art	7
	c) Hochdruck-Excimerlaser	8
II.2.	<u>Praktischer Aufbau der entladungsgepumpten Exciplexlaser</u>	9
	a) Beschreibung des selbstgebauten ArF-Lasers	10
	b) Aufbau von Exciplexlasern neuerer Bauart	14
II.3.	<u>Überblick über die Anwendungsmöglichkeiten der UV- Laserstrahlung</u>	15
	a) Anwendungen physikalischer Art	15
	b) Anwendungen in der Chemie	16
II.4.	<u>Literatur</u>	18
III.	<u>DIE PHOTOCHEMIE DES KOHLENMONOXIDS IM METASTABILEN, ELEKTRONISCH ANGEREGTEN $a^3\Pi$-ZUSTAND</u>	21
III.1.	<u>Einführung</u>	21
III.2.	<u>Spektroskopie des CO-Cameron-Systems</u>	21
III.3.	<u>Absorptionskoeffizienten des $\text{CO}(a^3\Pi \leftarrow X^1\Sigma^+)$-Übergangs und Lebensdauer des metastabilen Triplettniveaus</u>	26

III.4.	<u>Bisher veröffentlichte Experimente mit $\text{CO}^*(a^3\Pi)$</u>	28
	a) Messung der Löschgeschwindigkeiten von Zusatzgasen	28
	b) photochemische Experimente mit $\text{CO}^*(a^3\Pi)$ in der Gasphase	29
	c) photochemische Experimente mit $\text{CO}^*(a^3\Pi)$ in der Flüssigphase	33
III.5.	<u>Bedingungen für ein photochemisches Experiment mit laser- angeregtem $\text{CO}^*(a^3\Pi)_{v'=2}$</u>	35
III.6.	<u>Apparative Einzelheiten und Messung des CO-Absorptions- spektrums in der Gasphase</u>	41
III.7.	<u>Abstimmung des ArF-Lasers</u>	43
III.8.	<u>Bestrahlung von CO in der gasförmigen und flüssigen Phase</u>	48
III.9.	<u>Ausblick</u>	50
III.10.	<u>Literatur</u>	51
IV.	<u>DIE UV-LASERINDUZIERTE AUSTAUSCHREAKTION ZWISCHEN WASSERSTOFF UND DEUTERIUM</u>	54
IV.1	<u>Einführung</u>	54
IV.2.	<u>Literaturbeispiele für photokatalysierte Reaktionen</u>	55
IV.3.	<u>Ziel dieser Untersuchung</u>	55
IV.4.	<u>Reaktionen von optisch angeregtem $\text{Fe}(\text{CO})_5^*$</u>	56
	a) Fluoreszenzemission	57
	b) Fragmentierung nach der Anregung	58
	c) Chemische Reaktionen	60

IV.5.	<u>Die Austauschreaktion von H_2 mit D_2 zu HD</u>	63
	a) Statische Systeme	64
	b) Stoßrohruntersuchungen	65
	c) Anregung spezifischer Schwingungsniveaus	66
	d) Theorie der Vierzentrenreaktionen	67
IV.6.	<u>Beschreibung der experimentellen Arbeitstechnik, Analysenverfahren für H_2/D_2/HD-Gemische</u>	69
IV.7.	<u>Ergebnisse der Bestrahlungen von H_2/D_2-Gemischen in Gegenwart von $Fe(CO)_5$</u>	70
IV.8.	<u>Diskussion</u>	72
IV.9.	<u>Literatur</u>	79
V.	<u>DIE UV-LASER-PHOTOCHEMIE DES DIBORANS</u>	82
V.1.	<u>Einführung</u>	82
V.2.	<u>Das VUV-Absorptionsspektrum des Diborans in der Gasphase</u>	83
V.3.	<u>Durchführung der Experimente</u>	84
V.4.	<u>Ergebnisse</u>	86
	a) Die Photolyse von reinem Diboran	86
	b) Die Photolyse von Diboran in Gegenwart von Deuterium	87
	c) Die Photolyse von Diboran in Gegenwart von BH_3 -Abfangreagenzien; die Bestimmung der BH_3 -Quantenausbeute	97
V.5.	<u>Diskussion</u>	100
	a) Die Chemie des $B_2H_6^*$ ohne zusätzlichen Reaktionspartner	100
	b) Die Reaktionen des $B_2H_6^*$ mit D_2	103
	c) Die Quantenausbeute an lasererzeugtem BH_3 über die Adduktbildung mit PF_3	109

V.6.	<u>Schlußfolgerung</u>	109
V.7.	<u>Literatur</u>	110
VI.	<u>VERSCHIEDENE KURZBEITRÄGE ZUR UV-LASER-PHOTOCHEMIE</u>	112
VI.1.	<u>Die Photolyse des Äthylens bei 193 nm</u>	113
VI.2.	<u>Die Photolyse des Acetylens bei 193 nm</u>	125
VI.3.	<u>Die Photolyse des Benzols bei 249 nm und 193 nm</u>	135
VI.4.	<u>Die Photolyse wässriger Benzollösungen bei hohen Lichtintensitäten und Photooxidation zu Phenol</u>	142
VI.5.	<u>Die Reaktion von elektronisch angeregtem Schwefel mit Äthylen</u>	150
VI.6.	<u>Literatur</u>	155
VII.	<u>SCHLUSSWORT</u>	159

I. EINLEITUNG

Im Jahr 1975 wurde eine neue Klasse von Lasern entdeckt, deren Strahlung im Wellenlängenbereich des Ultravioletten liegt: Die Exciplex- bzw. Excimer-Laser.

Bis zu diesem Zeitpunkt standen im Bereich von 200 bis 300 nm keine leistungsstarken Lichtquellen zur Verfügung. Mit der aufwendigen Technik frequenzverdoppelter Farbstofflaser war es zwar möglich, die zugängliche Wellenlänge bis auf etwa 250 nm herabzudrücken, doch jenseits davon absorbieren bereits die Verdopplerkristalle. Gerade zwischen 200 und 300 nm liegen aber die Übergänge der äußeren Elektronen in den meisten Molekülen, so daß sich die klassische Photochemie lange Zeit der Entladungslampen bediente.

Da nun auch in diesem Bereich leistungsstarke Lichtquellen (mittlerweile sogar kommerziell) erhältlich sind, ist sicherlich die Frage eine Untersuchung wert, welche neuen Effekte sich bei deren Anwendung in der Photochemie zeigen.

Die prinzipiellen Vorzüge eines Lasers gegenüber einer herkömmlichen Lichtquelle, wie z.B. einer Entladungslampe sind:

- (a) die hohe Energie, die nur auf einen engen Wellenlängenbereich verteilt ist,
- (b) die kurze Pulsdauer,
- (c) die zeitliche Kohärenz und
- (d) die räumliche Kohärenz.

Im besonderen wird es unter Ausnutzung der Punkte (a) bis (d) möglich sein, für kurze Zeit (Nano- oder Pikosekunden) in einem definierten Volumen eine hohe Dichte elektronisch angeregter Teilchen zu erzeugen.

Diese können dann ihre Energie durch Fluoreszenz/Phosphoreszenz abstrahlen, durch innere Konversion in Schwingungsfreiheitsgrade leiten oder durch Stöße auf andere Grundzustandsmoleküle übertragen. Die auf diese Weise sekundär entweder vibratorisch oder elektronisch angeregten Moleküle können in der Folge chemische Reaktionen eingehen.

Aber auch die primär angeregten Moleküle können ihre Energie beim Stoß mit einem Grundzustandsmolekül - eigener oder fremder Art - für eine chemische Reaktion nutzen.

Eine Besonderheit des UV-Lasers liegt gerade in dessen Fähigkeit, eine hohe Dichte angeregter Teilchen in einem begrenzten Volumen zu erzeugen. Dadurch wird es möglich, Reaktionen dieser Teilchen untereinander gegenüber der normalerweise ablaufenden Reaktion mit Grundzustandsmolekülen zu bevorzugen.

Wegen der hohen Kohärenz des Laserlichtes kann es gut fokussiert werden, wobei im Brennpunkt außerordentlich hohe Leistungsdichten entstehen. Unter solchen experimentellen Bedingungen absorbieren viele Substanzen simultan mehrere Photonen und können so dissoziieren, ionisieren oder andere Effekte zeigen, die bei Einphotonenabsorption nicht möglich wären.

Außerdem versetzt die räumliche Begrenzung des Laserstrahls den Experimentator in die Lage, Wandreaktionen in der Zelle weitgehendst zu vermeiden.

Die Anregung mit Lasern kurzer Pulsdauer bietet zusätzlich die Gelegenheit, das Geschehen nach dem Puls zeitaufgelöst zu verfolgen.

Das folgende Kapitel ist der prinzipiellen Funktionsweise dieser noch ziemlich neuen Laser gewidmet. Danach wird in vier Kapiteln die Anwendung auf insgesamt acht verschiedene Fragestellungen der Photochemie dargestellt, wovon die letzten fünf nur relativ kurz behandelt sind. Soweit als nötig, wird die bestehende Literatur referiert, und die Unterschiede der Laserexperimente zu den klassischen Verfahren werden herausgearbeitet.

11. ALLGEMEINE BESCHREIBUNG VON GEPULSTEN HOCHLEISTUNGS-UV-LASERSYSTEMEN

II.1. Theoretische Grundlagen der Exciplex-, bzw. Excimerlaser

Auf der Suche nach immer kürzeren Laserwellenlängen wurde 1975 für das UV-Gebiet die neue Klasse der molekularen Exciplex-/Excimer-Laser entdeckt /1-3/. Es handelt sich hierbei um gepulste Laser mit Ausgangsleistungen im MW-Bereich und hohen Wirkungsgraden von ca. 0,5...10 %.

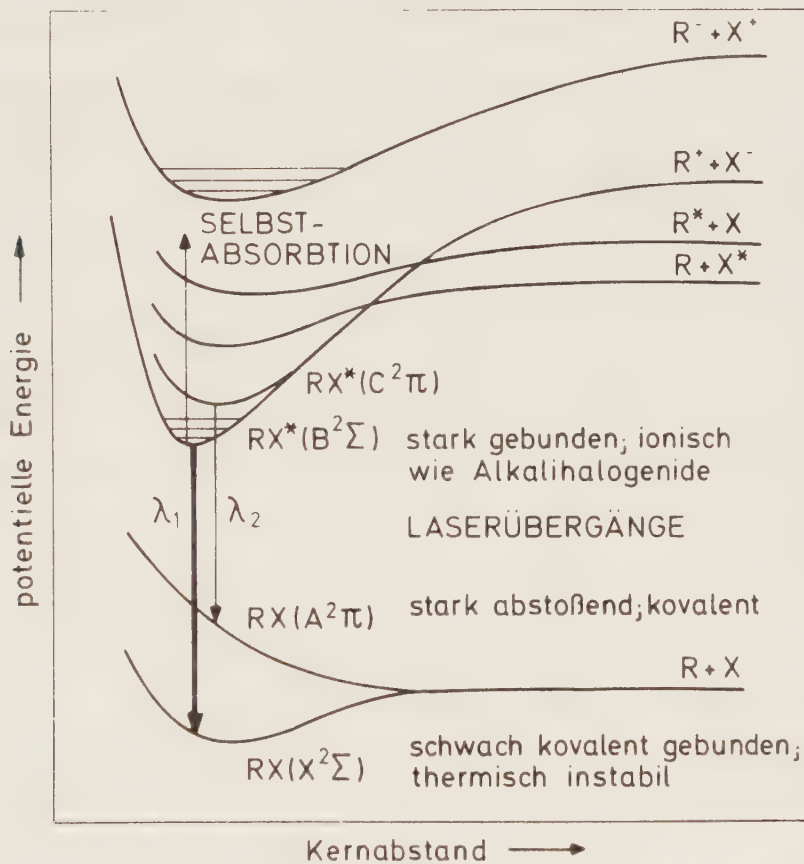


Abb. II.1: Typisches Potentialkurvendigramm eines Exciplexlasers, nach /2/; (Die $^2\pi$ -Zustände sind durch Spin-Bahn-Koppelung aufgespalten, was in erster Ordnung vernachlässigt werden kann)

Diesem Lasertyp liegt das Prinzip zugrunde, daß in einem vereinfachten Bild das obere Niveau $RX^*(^2\Sigma)$ aus einem gebundenen, ionischen, das untere Niveau $RX(^2\Sigma)$ aus einem dissoziierten kovalenten Zustand besteht (siehe Abb. II.1).

Je nachdem, ob dieser angeregte gebundene Zustand aus einem homonuklearen oder aus einem heteronuklearen zweiatomigen Molekül gebildet wird, bezeichnet man ihn als "Excimer" (Abk. von "Excited Dimer") oder als "Exciplex" (Abk. von "Excited Complex"). Es ist zwar inzwischen üblich geworden, Laser beider Typen einheitlich "Excimer-Laser" zu nennen. Der Klarheit halber wird hier die begriffliche Unterscheidung beibehalten.

In Tab. II.1 sind von den wichtigsten Lasermedien Emissionswellenlänge λ_{em} , spektrale Fluoreszenzbreite $\Delta\lambda_{em}$ und Strahlungslebensdauer τ des angeregten Zustandes angegeben.

Lit. EXCIMER	/3/ Ar ₂	/3/ Kr ₂	/6,7/ F ₂	/3/ Xe ₂	/9/ Cl ₂	/10/ Br ₂	/11/ J ₂
λ_{em} [nm]	126	146	158	172	258	292	342
$\Delta\lambda_{em}$ [nm]	10	8	—	10	—	—	—
τ [ns]	4,2	—	—	5,5	10	—	7-12

Lit. EXCIPLEX	/5/ ArCl	/3/ ArF	/3/ KrCl	/3/ KrF	/3/ XeBr	/8/ ClF	/3/ XeCl	/3/ XeF	/8/ BrF	/8/ JF
λ_{em} [nm]	175	193	222	248	282	284	308	351	355	491
$\Delta\lambda_{em}$ [nm]	8,0	2,5	1,5	2,5	—	18	2,0	1,2	15	50
τ [ns]	—	4,2	—	6,5-9	12	—	11	12-19	—	—

Tab. II.1: Emissionswellenlänge, spektrale Fluoreszenzbandbreite und Strahlungsdauer des angeregten Zustandes der bisher bekannten Excimer- und Exciplex-Laser

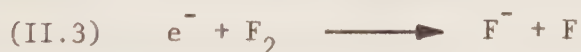
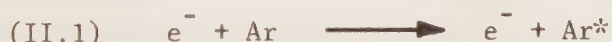
II.1.a) Edelgashalogenidlaser

Die Exciplex-Zustände RX^* sind ionischer Natur (Ionenpaare R^+X^-), isoelektronisch mit den Grundzuständen der Alkalihalogenide. Beispielsweise läßt sich KrF^* mit RbF vergleichen. Energetisch darüber liegen noch weitere Zustände, u.a. auch das Ionenpaar R^-X^+ .

Alle diese Niveaus können durch einen Elektronenstrahl oder durch eine transversale Entladung gepumpt werden. Da die Entladung bei einem Gesamtdruck von über 1 atm stattfindet, muß sie vorionisiert werden, um wenigstens für einige zig ns ohne Funkenbildung stabil zu sein. Diese Erzeugung von Ionen im Lasergas einige hundert ns vor der Hauptentladung kann durch harte UV-Strahlung aus einer Reihe von Funkenstrecken /18,15/ erfolgen. Sie kann aber auch durch Elektronenstrahlen /2/, Röntgenstrahlen /16/ oder Corona-Entladungen /17/ vorgenommen werden.

Das Lasergas besteht normalerweise aus Spuren des Halogens oder Halogendonors (HCl , CH_3I , etc...), aus dem Edelgas selbst und einem Puffergas (He , Ne , etc.), das den größten Anteil ausmacht. Während des Pumpprozesses werden durch Elektronenstoß metastabile Edelgasatome gebildet, die mit Fluor in einer sogenannten Harpun-Reaktion /19/ zum Exciplex abreagieren, der aber zum Teil auch durch Ionenrekombinationen entsteht. Das vereinfachte Schema lautet beispielsweise für den ArF -Laser:

(α) Erzeugung von metastabilen Atomen und Ionen:



vorwiegend bei Elektronenstrahlanregung

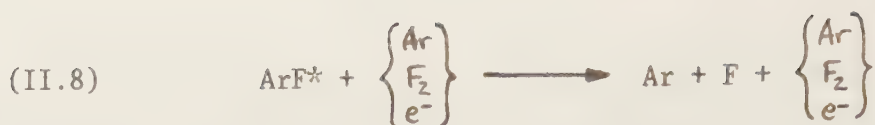
(β) Reaktion zum Exciplex:



(vorwiegend bei Elektronenstrahlanregung)

(γ) Löschreaktionen:





Bei genauerer Betrachtung von Abb. II.1 fällt auf, daß es mehrere Grund- und angeregte Zustände gibt und auch zwei Laserübergänge λ_1 und λ_2 . Normalerweise emittieren die Edelgashalogenidlaser auf dem Übergang λ_1 , der eine höhere Verstärkung und eine kleinere Bandbreite als λ_2 aufweist. Bei XeF ist es inzwischen gelungen, die Emission auf λ_1 zugunsten λ_2 zu unterdrücken /12/. Die Wellenlänge λ_2 liegt bei 483 nm und der Laser sollte über $\gg 40$ nm abzustimmen sein, das obere $C(^2\Pi)$ -Niveau hat eine Strahlungslebensdauer von 93 ns. Zusätzlich beobachtet man noch eine breite, langwellige Emission, die von dem Trimer R_2X^* herkommt: Ar_2F^* bei 287 nm, Kr_2F^* bei 399 nm /3/. Auch gemischte Trimere existieren (ArXeF^*).

Abb. II.1 zeigt allerdings auch, daß Selbstabsorption aus dem RX^* -Zustand in höhere Niveaus möglich ist, ein Effekt, der den theoretisch hohen erreichbaren Wirkungsgrad wieder verringert.

Der Gesamtwirkungsgrad, d.h. das Verhältnis von emittierter Lichtenergie zu eingesetzter "Steckdosen"-Energie kann als Produkt von fünf einzelnen Wirkungsgraden beschrieben werden /1/, die alle hoch sein müssen, um einen möglichst hohen Gesamtwirkungsgrad zu ergeben.

Ein Problem stellt die Energieeinkopplung in das Lasergas dar. Zunächst nimmt die Impedanz des Lasergases sehr hohe Werte an, wie bei einem Isolator. Zündet die Entladung, so wächst ab einer bestimmten Konzentration an Ladungsträgern deren Zahl exponentiell an, wenn auch dieser Lawineneffekt durch die Elektronenanlagerung des Halogens (Rk. II.3) gebremst wird. Damit nähert sich die Impedanz des Lasermediums in kurzer Zeit dem Wert Null; die Spannung bricht zusammen, der Strom wird maximal. Es ist also nur für kurze Zeit möglich, Energie einzuspeisen. Beim Elektronenstrahlpumpen kann man diesen Wirkungsgrad günstiger beeinflussen; es gelingt, die Impedanz für längere Zeiten konstant zu halten und so mehr Energie einzukoppeln.

Ein entladungsgepumpter Laser ist handlicher aufzubauen und kann bei hoher Wiederholfrequenz (100 Hz bis sogar 2 kHz /13/) betrieben werden, liefert aber nur Pulsenergien bis ca. 1 J, während elektronenstrahlgepumpte Anordnungen weit aufwendiger zu konstruieren sind. Die Wiederholfrequenz dürfte auf höchstens 10 Hz beschränkt sein, aber Pulsenergien der Größenordnung 100 J sind erreichbar.

Eine andere Schwierigkeit bereitet die Extraktion der Laserenergie aus dem System. Durch verschiedene Reaktionen (II.8,9) mit dem Edelgas, dem Halogen oder den freien Elektronen wird der Exciplex-Zustand gelöscht, so daß nur ein kleiner Teil der theoretisch möglichen Energie als Laserstrahlung dem System entnommen werden kann.

Nicht zuletzt muß darauf hingewiesen werden, daß die rasche Dissoziation des unteren Laserzustandes RX in $R + X$ eine notwendige Voraussetzung für ein effizientes Funktionieren der Exciplex-Laser darstellt. Ist diese Bedingung nicht hinreichend erfüllt, so baut sich durch die Emission in kurzer Zeit eine hohe Besetzung im unteren Niveau auf und in einer Art "Flaschenhals"-Effekt wird die weitere Laseremission unterdrückt, der Laserpuls wird zeitlich verkürzt.

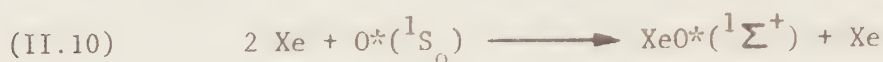
Bei den Exciplex-Lasern stellt dies jedoch kein ernstes Problem dar, da die Übergänge λ_1 und λ_2 auf abstoßenden oder nur schwach gebundenen Potentialkurven enden. Die mögliche Pulsdauer bei entladungsgepumpten Anordnungen wird durch die nach spätestens 20 ns einsetzende Funkenbildung kurz gehalten.

II.1.b) Exciplexlaser anderer Art

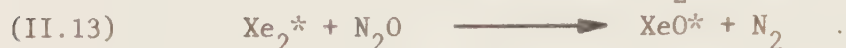
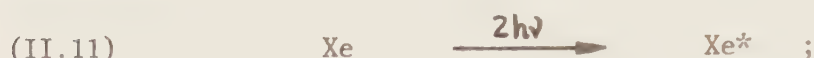
Exciplexe werden auch gebildet von Edelgasatomen, zusammen mit Wasserstoff, Sauerstoff, OH-Radikalen, Alkalimetallen und Quecksilber /2,3/.

Diese angeregten Komplexe sind aber oft nur schwach gebunden und daher selten erfolgversprechende Laserkandidaten. Nur bei den Edelgas-Sauerstoff-Exciplexen XeO^* , KrO^* und ArO^* /3/ konnte bis jetzt Laseremission (100 kW) erzeugt werden, allerdings mit sehr geringem Wirkungsgrad (0,1 %) und bei hoher Pumpenergie (Elektronenstrahl). Photoly-

tisch können aus N_2O oder CO_2 angeregte Atome $O^*(^1S_0)$ erzeugt werden, die in Gegenwart von Edelgasen die Oxide bilden /2/:



In Lit. /20/, wo Xe mit dem KrF-Laser in einem 2-Photonenprozeß angeregt wurde, werden die folgenden Reaktionen zur Bildung von XeO^* angenommen:



Die Emission der Edelgasoxide ist wesentlich breiter als die der O^* -Atome und leicht gegen sie verschoben. Der Laserübergang endet auf einem hohen Schwingungsniveau des gebundenen Grundzustandes.

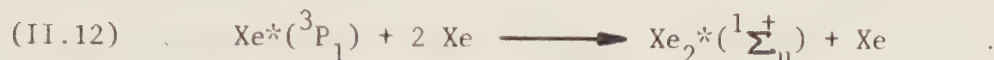
Die zweiatomigen Interhalogenverbindungen ClF, BrF, JF stellen eine weitere Klasse von Exciplexlasern dar /8/, die sich sogar auch durch eine Entladung pumpen lassen. Die Ausgangsenergien liegen aber bestenfalls bei wenigen mJ/Puls. Die Emission erfolgt hier nicht aus dem B-, bzw. C-Zustand wie bei den Edelgashalogeniden, sondern aus dem höher gelegenen D-Zustand analog den Halogenexcimerlasern. Der Grundzustand ist ebenfalls gebunden.

Ein ähnlicher Fall liegt bei Halogeniden von Elementen der II. Nebengruppe des Periodensystems vor. So konnte bei HgCl^* , das photolytisch /30/ und direkt durch eine schnelle Entladung /31/ gepumpt wurde, Laseremission bei 502-505 nm beobachtet werden. Zn- und Cd-Halogenide sollten sich ähnlich verhalten.

II.1.c) Hochdruckexcimer-Laser

Die im fernen UV emittierenden Edelgasexcimer-Laser Ar_2^* , Kr_2^* , Xe_2^* /3/ verlangen einen hohen Druck (10-100 atm) und sehr hohe Pumpenergiesdichten, die nur noch von Elektronenstrahlkanonen aufgebracht werden können, auch hinsichtlich der prinzipiellen Schwierigkeiten, die

Hochdruckentladungen mit sich bringen. Die Potentialkurven verlaufen etwa wie in Abb. II.1. Die Bildung der R_2^* -Excimere läuft nach einem komplexen Schema, wobei die Hauptbildungsreaktion durch einen Dreierstoß beschrieben wird:



Hier wird die Forderung nach hohem Druck deutlich. Die metastabilen Xe^* -Atome entstehen wieder wie bei den Edelgashalogenidlaser durch Elektronenstoß von Xe-Atomen; es werden aber auch in reichlichem Maße Xe^+ - und Xe_2^+ -Ionen gebildet.

Im Gegensatz dazu können von den Halogenexcimer-Lasern F_2^* /6,7/ und Br_2^* /10/ in der Entladung betrieben werden, J_2^* /11/ photolytisch, aber Cl_2^* nur im Elektronenstrahl. Wie bei den Interhalogenen endet der Laserübergang ($D \rightarrow X$) auf einem hohen Schwingungsniveau des gebundenen Grundzustands.

II.2. Praktischer Aufbau der entladungsgepumpten Exciplexlaser

Die in diesem Kapitel beschriebenen Anordnungen benutzen Hochspannungsentladungen zum Pumpen der Exciplexzustände und eignen sich zum Betrieb mit den Lasermedien F_2^* , ArF^* , $KrCl^*$, KrF^* , $XeBr^*$, $XeCl^*$ und XeF^* . Zur Anregung der Edelgasexcimere Ar_2^* , Kr_2^* und Xe_2^* sind prinzipiell aufwendigere Konstruktionen in Verbindung mit Elektronenstrahlkanonen nötig.

Da die Strahlungslebensdauer der Exciplexe im ns-Bereich liegt und diese Zustände überdies noch rasch gelöscht werden, ist zum Pumpen eine möglichst schnelle Entladung nötig, die eine extrem induktionsarme elektrische Versorgung verlangt.

Als diese Arbeit 1978 begonnen wurde, standen noch keine kommerziellen Exciplex-Laser zur Verfügung, so daß die erste Aufgabe des Autors darin bestand, einen solchen aufzubauen. Wegen der angestrebten Anregung der CO-Cameron-Banden (siehe das folgende Kapitel III) war ein ArF -Laser

mit möglichst hoher und über viele Schüsse hinweg konstanter Pulsenergie erforderlich, der noch abstimmbar gemacht werden sollte. Diese Bedingungen waren 1978 nicht ohne weiteres zu erfüllen, da man noch nicht genau die Ursachen für die kurze Lebensdauer von ArF-Laserfüllungen kannte. Eine neuere Untersuchung hat gezeigt, daß nach 1000 Schüssen von ca. 100 mJ/Puls folgende Verunreinigungen entstehen: SiF_4 , CO_2 , ClO_2 , F_2CO , FNO , FNO_2 und NF_3 . Zum Teil werden sie durch Reaktionen des Isoliermaterials ($\text{Glas} \rightarrow \text{SiF}_4$) und der in den Gasen bereits enthaltenen Verunreinigungen mit Fluor gebildet, zum Teil diffundieren sie aus dem Wandmaterial heraus. Diese Substanzen absorbieren fast alle kräftig die Wellenlänge 193 nm. In der Anfangsphase wurde als Isoliermaterial für die Laserkammern Polypropylen $\text{-(CH-CH}_2\text{)-}_n$ verwendet. Damit wurden nur sehr kurze Lebensdauern für CH_3 ArF-Laser-Mischungen erzielt (max. 500 Pulse). Außerdem enthielten diese Laser noch Bauteile aus Glas, Plexiglas (!), Klebstoff, und weitere bezüglich F_2 -reaktionsfreudige Stoffe. Nachdem als Kammermaterial Polyvinylidenfluorid (PVDF) $\text{-(CF}_2\text{-CH}_2\text{)-}_n$ und sonst nur Teile aus Teflon $\text{-(CF}_2\text{)-}_n$ oder passivierfähigen Metallen verwendet wurden, gelang es, die Lebensdauern für ArF-Laser-Mischungen enorm zu steigern, so daß es nicht nötig war, die entstehenden Verunreinigungen in einer Kühlfalle mit flüssigem N_2 aus dem Gaskreislauf zu entfernen. Nun konnte sinnvollerweise erst mit den Versuchen zur Abstimmung begonnen werden. Diese Arbeiten und die entsprechenden Literaturstellen bis Ende 1980 werden ausführlich in Kapitel III im Zusammenhang mit der speziellen Problemstellung beschrieben.

Mittlerweile waren auch Exciplex-Laser kommerziell verfügbar geworden, so daß später der Laser EMG-102 der Fa. LAMBDA-PHYSIK, Göttingen eingesetzt wurde. Er ermöglicht sehr hohe Wiederholfrequenzen von 100 Hz und Pulsenergien bei 193 nm und 1 Hz von ca. 150 mJ/Puls.

II.2.a) Beschreibung des selbstgebauten ArF-Lasers

Dieser Aufbau, der zur Zündung der Entladungen Funkenstrecken verwendet, kann nur bis max. 10 Hz Wiederholfrequenz betrieben werden. Für höhere Repetitionsraten muß ein spezielles Thyatron eingesetzt werden.

Abb. II.2 zeigt einen Querschnitt durch den gesamten Aufbau, der auch in kürzerer Form in der Literatur /7/ beschrieben ist. Abb. II.3 zeigt den dazugehörigen Schaltplan. Die PVDF-Kammer (2), Höhe 145 mm, die möglichst aus einem Stück gefertigt sein sollte und mindestens 2 atm Überdruck aushalten muß, wird an die beiden Aluminiumplatten (1) mit O-Ringen gedichtet. Die Platten ($700 \times 180 \text{ mm}^2$) sind sicherheitshalber mit Gewindebuchsen verschraubt. In jedes der beiden Enden der Kammer ist ein Loch von ca. 35 mm ϕ gebohrt, an das ein UV durchlässiges Fenster (CaF_2 oder Suprasil) angeflanscht werden kann.

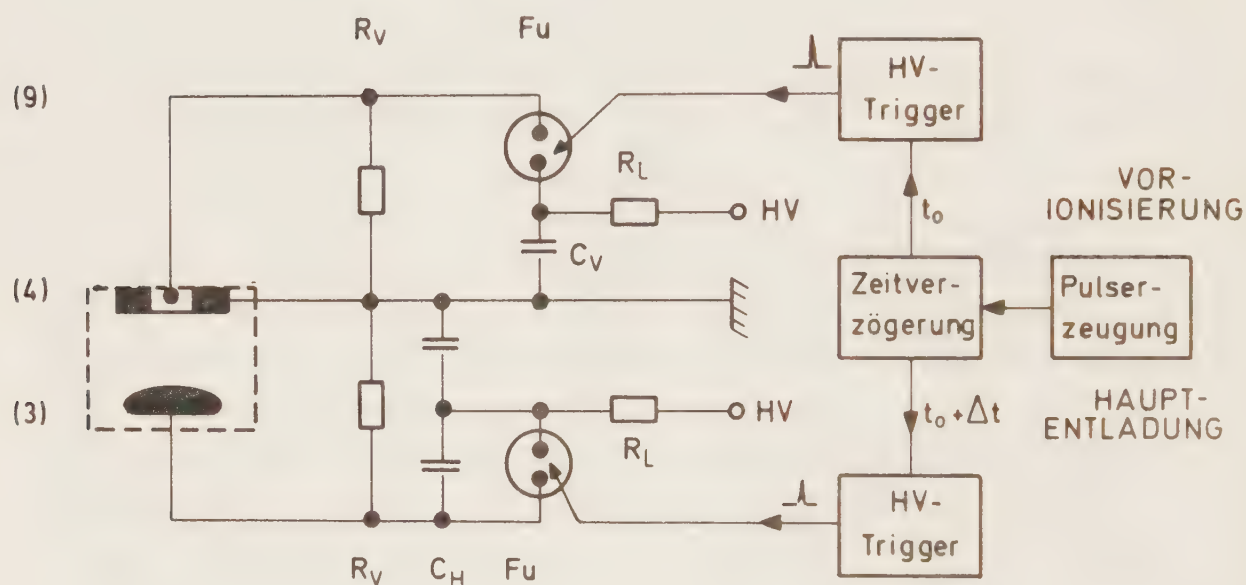


Abb. II.3: Schaltplan der Exciplexlaser älterer Bauart mit getrennt angesteuerter Vorionisierung und Hauptentladung

- C_H : Speicherkondensatoren der Hauptentladung (Bandleiter $1 \times 1 \text{ m}$, typ. 20 nF);
- C_V : Speicherkondensator der Vorionisierung (typ. 50 nF);
- R_L : Ladewiderstände (typ. 1 k Ω , impulsfest);
- R_V : Überbrückungswiderstände (typ. 100 Ω);
- Fu: Funkenstrecken, bzw. Thyratrons

Die spannungsführende Al-Elektrode (3) wird mit 2 Bolzen so gehalten, daß ihr Abstand zur Platte (1) von außen variiert werden kann. Zur Verringerung der Induktivität wird sie außerdem mit Cu-Blech direkt mit der Platte (1) verbunden. Die Oberfläche der Elektrode ist nahezu planar, eine Fläche von $20 \times 500 \text{ mm}^2$ wurde durch Anätzen mit HCl aufgeraut. In die massive Al-Elektrode (4) ist ein ca. $60 \times 500 \text{ mm}$ -Schlitz eingefräst, der mit einem dünnen V2A-Netz überspannt ist. Dieses Netz (5) ist mit einem Spezialklebstoff leitend auf die Elektrode geklebt. Der Abstand der beiden Elektroden (3) und (4) kann zwischen 10 und 60 mm eingestellt werden, beträgt aber beim normalen Betrieb ca. 30 mm. Unter dem Netz befinden sich der Teflon-Isolierkörper (7), der die Vorionisierung elektrisch isoliert und die Abdeckung (6), die von dem darunter erzeugten Vorionisierungslicht nur einen ca. $6 \times 500 \text{ mm}^2$ großen Ausschnitt durchläßt.

Dieses kurzwellige UV-Licht wird durch eine Reihe von kleinen Funkenstrecken erzeugt, die in Form von kurzen V2A-Drahtstücken auf einem gesinterten Al_2O_3 -Rohr sitzen. Die Enden der Funkenstreckenreihe sind mit der geerdeten Elektrode (4), die Mitte ist mit dem isoliert herausgeführten Anschluß (9) verbunden. Über diesen Kontakt wird der Hochspannungspuls der Vorionisierung zugeführt; die Abstände der kleinen Funkenstrecken müssen so eingestellt sein, daß die Entladung gleichmäßig nach zwei Seiten zündet.

Wie in Abb. II.2 ersichtlich, wird an beiden Seiten der Laserkammer je ein Blümlein-Entladungskreis aus je 2 Bandleitern (ca. $1 \times 1 \text{ m}$; Isolationsmaterial: Mylar-Folie 0,35 mm) zu je etwa 20 nF angeschlossen. Unten werden beide Kreise mit der Funkenstrecke für die Hauptentladung verbunden. So ist eine möglichst geringe Induktivität gewährleistet. Der Entladungskreis für die Vorionisierung kann induktionsreicher aufgebaut sein, mit einem diskreten Kondensator C_V .

Die Funkenstrecken werden über einen Pulsgenerator mit Zeitverzögerungsgerät durch 2 kV-Triggerpulse gezündet, und man kann nun extern die Zeit zwischen Vorionisierung und Hauptentladung variieren. Es hat sich aber übereinstimmend mit der Literatur /18/ gezeigt, daß von 100 ns bis 800 ns kaum ein Einfluß der Verzögerungszeit festzustellen ist.

II.2.b) Aufbau von Exciplex-Lasern neuerer Bauart

Aus dem genannten Grund ging man bei Lasern neuerer Bauart dazu über, beide Entladungskreise zu koppeln /15/, so daß die Zeitverschiebung fixiert ist, man aber nur noch eine Funkenstrecke (bzw. ein Thyatron), ein HV-Triggergerät und ein HV-Ladegerät benötigt. In Abb. II.4 ist ein Querschnitt durch den Aufbau zusammen mit dem entsprechenden Schaltplan wiedergegeben.

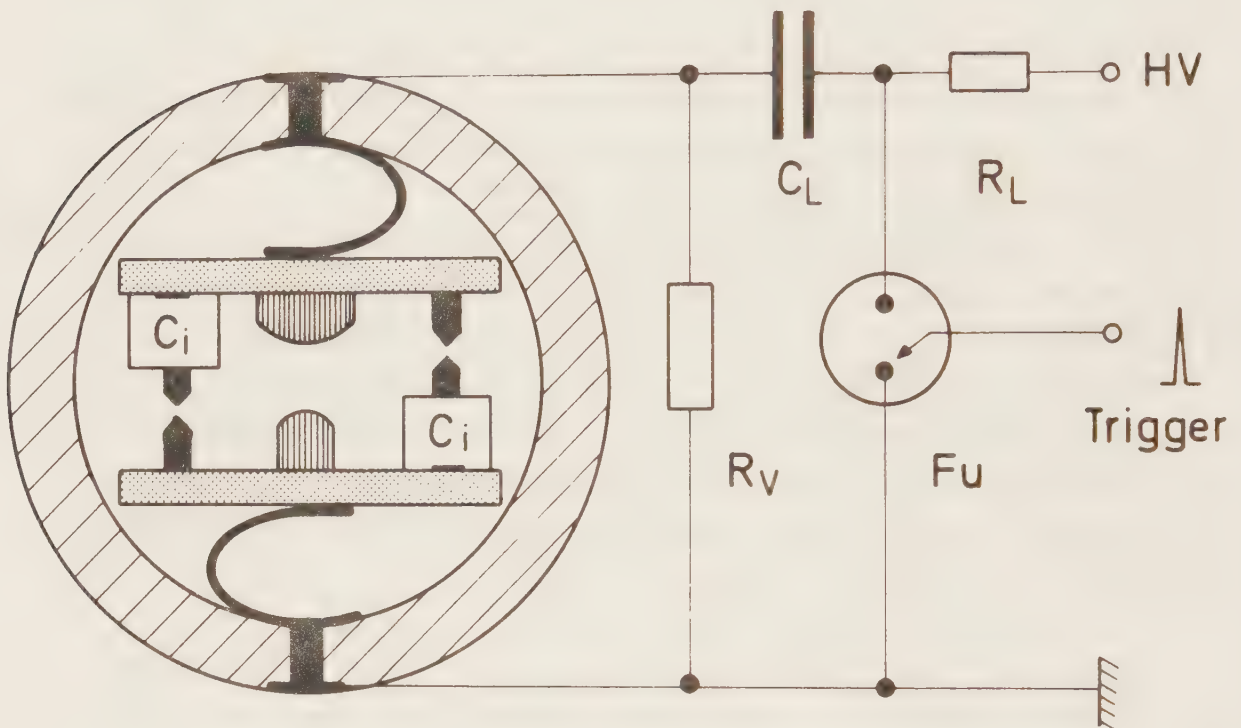


Abb. II.4: Querschnitt durch einen Exciplex-Laser neuerer Bauart mit automatischer Vorionisierung

- C_L : Ladekondensator (typ. 0,1 μF /50 kV);
- C_i : "Türknopf"-Keramik-Kondensatoren
(typ. 2 Reihen zu je 10 x 500 pF/40 kV);
- R_V : Überbrückungswiderstand (typ. 100 Ω);
- R_L : Ladewiderstand (typ. 1 k Ω)

Auch die Fa. LUMONICS, Kanada verwendet einen ähnlichen Aufbau für ihre UV-Laser.

Die keramischen, induktionsarmen "Türknoopf"-Kondensatoren sitzen direkt im Lasergas (offensichtlich entsteht keine Kontamination durch Reaktion mit F_2) und sind jeweils nur mit einem Anschluß an eine Elektrodenplatte geschraubt. Der andere Anschluß ist etwa 3-6 mm von einer metallischen Spitze entfernt, die mit der Gegenelektrodenplatte verbunden ist. Der Abstand der Elektroden selbst beträgt ca. 30 mm. Wird die Funkenstrecke F_u gezündet, so erfolgt an den beiden Elektrodenplatten ein schneller Spannungsanstieg. Da die Durchbruchspannung der kleinen Funkenstrecken vor der der Hauptentladungsstrecke erreicht wird, bilden sich viele kleine Funkenbögen, die nun die kleinen Kondensatoren C_i aufladen. Ist die Spannung dann weit genug angestiegen, zündet auch die Hauptentladung und die Stromrichtung kehrt sich um. Während 10-20 ns fließenden Ströme von mehreren kA. Die Zeitverzögerung zwischen Vorionisierung und Hauptentladung ist fixiert und beträgt je nach Dimension der Bauelemente 50-200 ns. Ein Vorteil dieser Anordnung ist, daß es so keine zeitlichen Schwankungen zwischen Vorionisierung und Hauptentladung geben kann, die die Puls-zu-Puls-Reproduzierbarkeit der Ausgangsenergie herabsetzen.

Mit Anordnungen dieser Art, die je nach Rohrstärke Drucke bis 10 atm aushalten, konnten beim Betrieb als Fluor-Laser (158 nm) Energien von 30...40 mJ/Puls gemessen werden.

II.3. Überblick über die Anwendungsmöglichkeiten der UV-Laserstrahlung

a) Die Anwendungen physikalischer Art umfassen das Pumpen anderer Lasersysteme und die Erzeugung kürzerer Wellenlängen.

Die Fluoreszenz oder Laserstrahlung der Edelgasexcimere wurde dazu benutzt, N_2O , OCS, OCSe zu dissoziieren und so Laseremission der metastabilen O^* -, S^* -, Se^* -Atome zu stimulieren /3/. Auch $HgCl^*$, das durch Pumpen von $HgCl_2$ mit Xe_2^* (172 nm) erzeugt wurde, zeigte kohärente Emission (558 nm) /32/. Solche Photodissoziationslaser können auch vorteilhaft durch die starken Edelgashalogenidlaser ArF^* , KrF^* oder $XeCl^*$ gepumpt werden, die oft Multiphotoneneffekte hervorrufen. Die Emission stammt meist von angeregten Metallatomen, die aus flüchtigen Verbindungen wie Halogeniden (bei höheren Temperaturen), Carbonylen oder Alkylen durch Photolyse gebildet werden.

So ist es gelungen, von Atomen der folgenden Gruppen des Periodensystems gepulste Laseremission im 1-10 kW-Bereich zu erhalten:

Ia (Na^* , K^* , Rb^* , Cs^* /21/), IIb (Hg^* /22/), IIIa (Al^* , Ga^* , In^* /23/; Tl^* /24/), IVa (Ge^* , Sn^* /25/; Pb^* /26/), Va (Sb^* /25/; Bi^* /23/) und VIII (Fe^* /27/).

In fast allen Fällen wurden die Jodide bei 150-1000°C mit dem ArF-Laser dissoziiert. Im Falle des Fe^* /27/ wurde vom $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ausgegangen, das mit dem KrF-Laser gepumpt wurde. Beim Hg^* /22/ war Hg_2 durch einen vervierfachen Riesenimpuls-Nd:YAG-Laser (266 nm) angeregt worden und zeigte Superfluoreszenz auf mehreren Linien.

Neuerdings gelang es, durch Pumpen des Jodids bei 200-400°C mit dem KrF-Laser kohärente Emission von Hg^* auf zwei Linien (546 nm und 436 nm) zu erhalten /28/. Die beiden anderen Metalle der zweiten Nebengruppe des Periodensystems, Zn^* und Cd^* zeigten ein ähnliches Verhalten /29/. Auch bei Verbindungen wie HgBr^* konnte durch Anregung von HgBr_2 (125°C) mit dem ArF-Laser kohärente Emission (502-505 nm) beobachtet werden /30/.

Um einen Laser bei immer kürzerer Wellenlänge, möglichst im Gebiet der (weichen) Röntgenstrahlen zu bekommen, kann man Oberwellen des Anregungslasers erzeugen, der möglichst spektral eingeeengt und abstimmbar sein sollte. Durch Anregung eines Zweiphotonenüberganges in Ar bei 170,9 nm mit einem abgestimmten Xe_2 -Laser wurden 57 nm erhalten /33/.

Unter Ausnutzung des stimulierten Raman-Effektes konnten durch Bestrahlung von H_2 , D_2 und CH_4 mit 277 nm /34a/, 249 nm und 193 nm /34b/ kürzere Wellenlängen (Anti-Stokes-Linien verschiedener Ordnungen) mit recht gutem Wirkungsgrad erzielt werden. Verdreifachung der XeCl-Strahlung (308 nm) /35/ und der KrF-Strahlung (249 nm) in strömendem Xe /36/ ergaben die Wellenlängen 103 nm bzw. 83 nm.

b) Zu den Anwendungen der Laser in der Chemie gehört ein neues Verfahren zur Abscheidung dünner Metallfilme in μm -Dicke. Dazu werden metallorganische Verbindungen, wie $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$, $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$, $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$ mit

$\ll 1$ mJ ArF* (193 nm)-Licht bestrahlt /37/. Ansonsten wird die UV-Laserstrahlung zur Aufklärung photochemischer Prozesse eingesetzt, besonders zum Studium von Multiphotoneneffekten, siehe z.B. Lit. /38,39/ oder zur Isotopenanreicherung /40/.

In der flüssigen Phase können damit schnelle pH-Sprünge initiiert werden (siehe Lit. /41/), und über Redoxreaktionen können Cer und Europium von Mischungen der seltenen Erden abgetrennt werden /42/.

Am aussichtsreichsten für eine industrielle Anwendung der Laser erscheinen Reinigungsverfahren, wo photolytisch Verunreinigungen im 10 ppm-Bereich entfernt werden. Beispiele sind die SiH_4 -Reinigung /43/ und die Befreiung des Synthesegases von H_2S /44/.

In den Kapiteln III-VI dieser Arbeit werden noch weitere Anwendungsmöglichkeiten, vor allem in der Photochemie, aufgezeigt.

II.4. Literatur

- /1/ J.J. Ewing und C.A. Brau, in "Tunable Lasers and Applications", Springer Series in Optical Sciences 3: Springer Verlag, Berlin, 1976, S. 21
- /2/ Ch. K. Rhodes, Hrsg., "Excimer Lasers", Topics Applied Physics 30, Springer-Verlag, Berlin, (1979)
- /3/ M.H.R. Hutchinson, Appl. Phys. 21, 95 (1980)
- /4/ J.W. Keto, R.E. Gleason und G.K. Walters, Phys. Rev. Lett. 33, 1375 (1974)
- /5/ R.W. Waynant, Appl. Phys. Lett. 30, 234 (1977)
- /6/ J.R. Woodworth und J.K. Rice, J. Chem. Phys. 69, 2500 (1978)
- /7/ H. Pummer, K. Hohla, M. Diegelmann und J.P. Reilly, Opt. Commun. 28, 104 (1979)
- /8/ M. Diegelmann, H.P. Grieneisen, K. Hohla, X.-J. Hu, J. Krasinski und K.L. Kompa, Appl. Phys. 23, 283 (1980)
- /9/ A.K. Hays, Opt. Commun. 28, 209 (1979)
- /10/ J.J. Ewing, J.H. Jacob, J.A. Mangano und H.A. Brown, Appl. Phys. Lett. 28, 656 (1976)
- /11/ L.D. Mikheev, A.P. Shirokikh, A.V. Startsev und V.S. Zuev, Opt. Commun. 26, 237 (1978)
- /12/ W.K. Bischel, H.H. Nakano, D.J. Eckstrom, R.M. Hill, D.L. Huestis und D.C. Lorents, Appl. Phys. Lett. 34, 565 (1979)
- /13/ C.P. Wang und O.L. Gibb, IEEE J. Quant. Electron. QE-15, 318 (1979)
- /14/ M.C. Gower, A.J. Kearsley und C.E. Webb, IEEE J. Quant. Electron. QE-16, 231 (1980)
- /15/ A.J. Kearsley, A.J. Andrews und C.E. Webb, Opt. Commun. 31, 181 (1979)
- /16/ S.C. Lin und J.I. Levatter, Appl. Phys. Lett. 34, 505 (1979)
- /17/ T.S. Fahlen, IEEE J. Quant. Electron. QE-15, 311 (1979)
- /18/ R.C. Sze und T.R. Loree, IEEE J. Quant. Electron. QE-14, 944 (1978)
- /19/ J. Maya und P. Davidovits, J. Chem. Phys. 59, 3143 (1973)
- /20/ D. Kligler, D. Pritchard, W.K. Bischel und C.K. Rhodes, J. Appl. Phys. 49, 2219 (1978)

- /21/ D.J. Ehrlich und R.M. Osgood, Jr.,
Appl. Phys. Lett. 34, 655 (1979)
- /22/ H. Komine und R.L. Byer, J. Appl. Phys. 48, 2505 (1977)
- /23/ T.F. Deutsch, D.J. Ehrlich und R.M. Osgood, Jr.,
Opt. Lett. 4, 378 (1979)
- /24/ D.J. Ehrlich, J. Maya und R.M. Osgood,
Appl. Phys. Lett. 33, 931 (1978)
- /25/ H. Hemmati und G.J. Collins,
IEEE J. Quant. Electron. QE-16, 1014 (1980)
- /26/ H. Hemmati und G.J. Collins,
IEEE J. Quant. Electron. QE-16, 594 (1980)
- /27/ a) D.W. Trainor und S.A. Mani, Appl. Phys. Lett. 33, 31 (1978)
b) J. Krasinski, S.H. Bauer und K.L. Kompa,
Opt. Commun. 35, 363 (1980)
- /28/ E. Fill, E. Gerck und M. Irion, Opt. Commun. (im Druck)
- /29/ E. Fill und E. Gerck, IEEE J. Quant. Electron.,
zur Veröffentlichung eingereicht
- /30/ E.J. Schimitschek, J.E. Celto und J.A. Trias,
Appl. Phys. Lett. 31, 608 (1977)
- /31/ a) E.J. Schimitschek und J.E. Celto, Opt. Lett. 2, 64 (1978)
b) W.L. Nighan, Appl. Phys. Lett. 36, 173 (1980)
- /32/ J.C. Eden, Appl. Phys. Lett. 33, 495 (1978)
- /33/ M.H.R. Hutchinson, C.C. Ling und D.J. Bradley,
Opt. Commun. 18, 203 (1976)
- /34/ a) V. Wilke und W. Schmidt, Appl. Phys. 18, 177 (1979)
b) T.R. Loree, R.C. Sze und D.L. Barker,
Appl. Phys. Lett. 31, 37 (1977)
- /35/ J. Reintjes, Opt. Lett. 4, 242 (1979)
- /36/ H. Egger, R.T. Hawkins, J. Bokor, H. Pummer, M. Rothschild
und C.K. Rhodes, Opt. Lett. (Veröffentlichung geplant)
- /37/ T.F. Deutsch, D.J. Ehrlich und R.M. Osgood, Jr.,
Appl. Phys. Lett. 35, 175 (1979)
- /38/ V.M. Donnelly, A.P. Baronavski und J.R. McDonald,
Chem. Phys. 43, 271, 283 (1979)
- /39/ N. Nishi, H. Shinohara und J. Hanazaki,
Chem. Phys. Lett. 73, 473 (1980)

- /40/ R.K. Sander, T.R. Loree, S.D. Rockwood und S.M. Freund,
Appl. Phys. Lett. 30, 150 (1977)
- /41/ K.K. Smith, K.J. Kaufmann, D. Huppert und M. Gutmann,
Chem. Phys. Lett. 64, 522 (1979)
- /42/ T. Donohue, Chem. Phys. Lett. 61, 601 (1979);
J. Chem. Phys. 67, 5402 (1977)
- /43/ A. Hartford, Jr., E.J. Huber, J.L. Lyman und J.H. Clark,
J. Appl. Phys. 51, 4471 (1980)
- /44/ H.-L. Chen und C. Borzileri,
IEEE J. Quant. Electron. QE-16, 1229 (1980)

III. DIE PHOTOCHEMIE VON CO IM METASTABILEN, ELEKTRONISCH ANGE- REGTEN ($a^3\pi$)-ZUSTAND

III.1. Einführung

Um speziell die hohe Energie des Lasers bei Schmalbandigkeit auszu-
nutzen, müßte man Übergänge anregen, deren Absorptionsquerschnitt so
gering ist, daß herkömmliche Lichtquellen versagen, also verbotene
Übergänge. Damit hätte man gleichzeitig die Möglichkeit, metastabile
elektronisch angeregte Moleküle zu präparieren, die Strahlungslebens-
dauern von einigen Mikrosekunden bis zu Hunderten von Sekunden haben
können. Die sich anschließende Chemie dieser Zustände würde sich sicher
von der bekannten Chemie der Grundzustände unterscheiden und so ein
neues Untersuchungsgebiet eröffnen.

Das Kohlenmonoxid könnte mit dem 1926 von Cameron /1/ in Emission ent-
deckten und nach ihm benannten Bandensystem ein Beispiel liefern.
Abb. III.1 zeigt das Energieniveauschema des Kohlenmonoxids /2/ bis zu
Energien von 11,77 eV. Der entsprechende Übergang führt vom Singulett-
Grundzustand $X^1\Sigma^+$ des CO zu dessen energetisch tiefsten angeregten
Zustand, dem $a^3\pi$ -Tripletzustand. Dieser Übergang ist wegen der Spin-
änderung verboten, wird aber über Spin-Bahn-Kopplung durch eine Mischung
des $a^3\pi$ mit dem $A^1\pi$ -Zustand ermöglicht. Dieses Niveau kann vom $X^1\Sigma^+$ -
Grundzustand aus direkt besetzt werden, der $A^1\pi \leftarrow X^1\Sigma^+$ Übergang stellt
den niedrigsten erlaubten elektronischen Übergang im CO dar und wird
auch als "4. positives System" bezeichnet. Die gesamte Spektroskopie
des CO ist, soweit sie bis 1966 bekannt war, in einem Übersichtsartikel
von Krupenie /3/ zusammengefaßt.

III.2. Spektroskopie des CO-Cameron-Systems

Das $a^3\pi$ -Niveau ist durch Spin-Bahn-Kopplung aufgespalten in 3 Unter-
niveaus $^3\pi_0$, $^3\pi_1$ und $^3\pi_2$, die ihrerseits noch einmal durch Rotations-
wechselwirkung aufgespalten sind /4/. Eine schematische Darstellung
ist in Abb. III.2 gegeben.

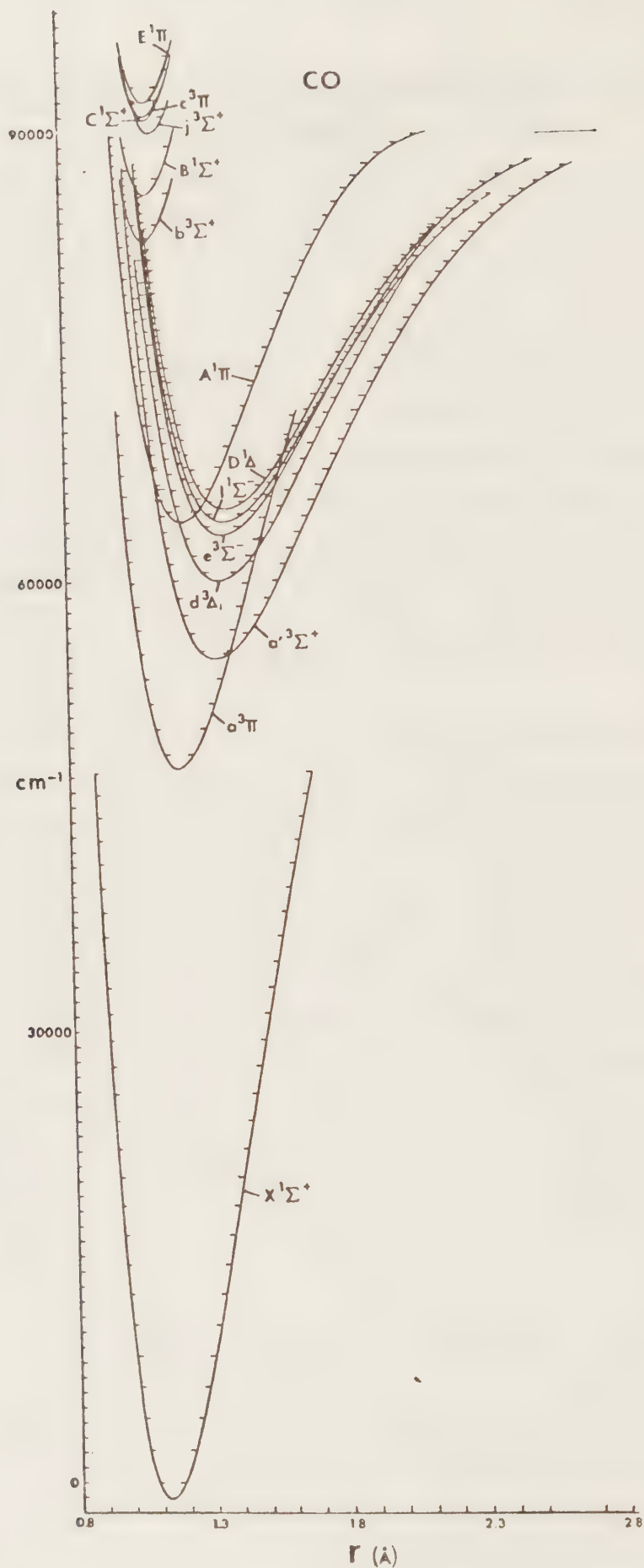


Abb. III.1:

Energieniveauschema des CO, nach Tilford und Simmons /2/

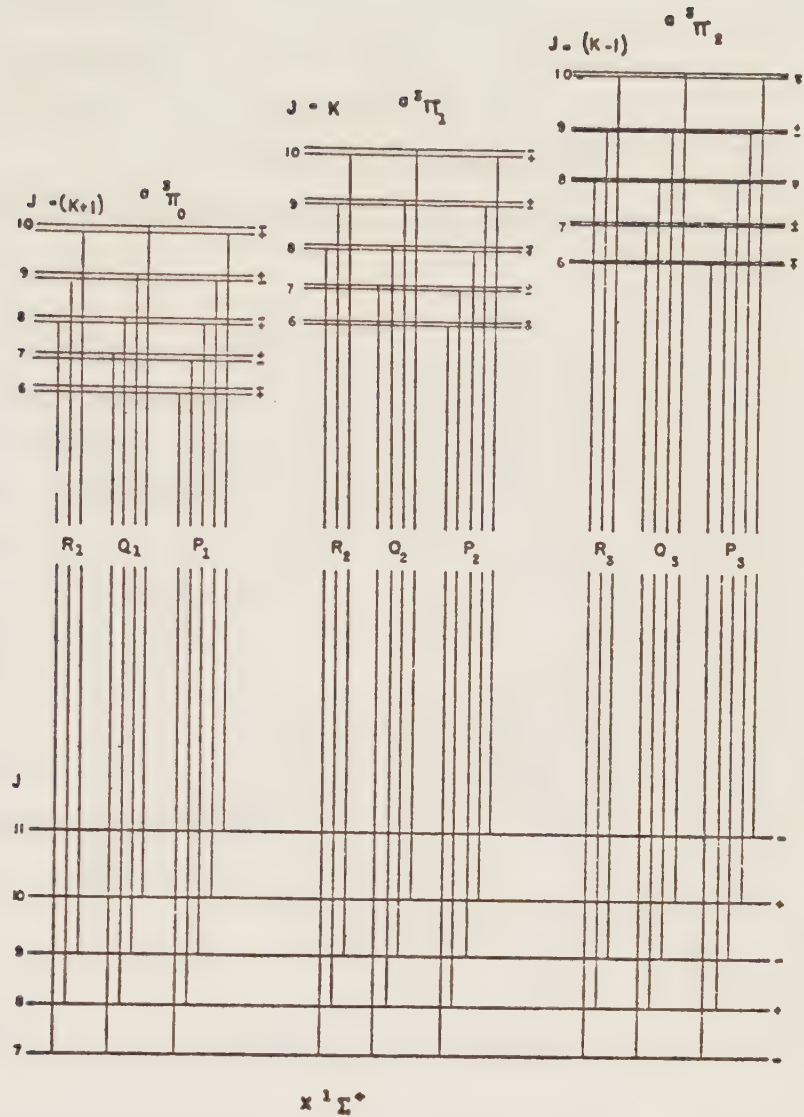


Abb. III.2: Schema der Triplettaufspaltung beim Cameron-System des CO; nach Rao /4/

Zum Verständnis der Quantenzahlen J und K sei etwas genauer auf die Art der Kopplung der Drehimpulse eingegangen. Nach Hund gibt es insgesamt fünf Kopplungsarten, von denen aber die ersten beiden Fälle (a) und (b) die wichtigsten sind /5/:

In zweiatomigen Molekülen präzediert der Bahn-Drehimpuls $\vec{L}$ der Elektronen in der Regel um die Kernverbindungsachse, so daß man nur die Projektion $\vec{\Lambda}$ von $\vec{L}$ auf diese einzige Symmetrieachse betrachtet. Sind nun Elektronenspin $\vec{S}$ und $\vec{\Lambda}$ gleich Null, d.h. hat man einen $^1\Sigma$ -Zustand (bei vielen Molekülen der Grundzustand), so ist der Gesamtdrehimpuls $\vec{J}$ identisch mit dem Drehimpuls $\vec{N}$ der Kernrotation. Ist diese Bedingung nicht erfüllt, kompliziert sich der Kopplungsmechanismus:

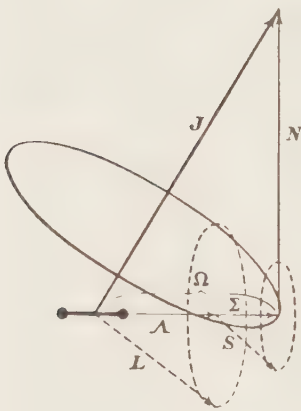


Abb. III.3a: Vektordiagramm für den Hundschen Fall (a), nach Herzberg /5/

Im Falle (a) ist die Elektronenbewegung stark an die Symmetrieachse gekoppelt (siehe Abb. III.3a). Die Projektion des Spins $\vec{S}$ auf die Achse wird mit $\vec{\Sigma}$ bezeichnet. Nun koppeln $\vec{\Lambda}$ und $\vec{\Sigma}$ zum Elektronendrehimpuls $\vec{\Omega}$, der seinerseits wieder mit dem Kerndrehimpuls $\vec{N}$ zum Gesamtdrehimpuls $\vec{J}$ koppelt. Für die Quantenzahl J ergibt sich dann:

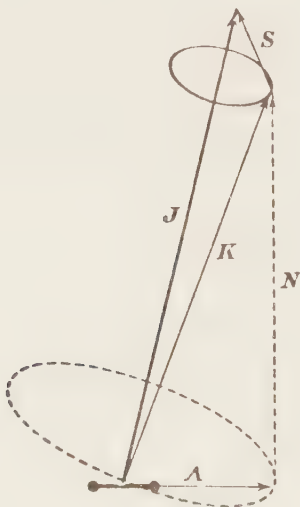
$$J = \Omega, \Omega+1, \Omega+2, \dots$$


Abb. III.3b: Vektordiagramm für den Hundschen Fall (b), nach Herzberg /5/

Im Falle (b) ist der Spin $\vec{S}$ nicht an die Symmetrieachse gekoppelt, und daher ist auch der Elektronendrehimpuls $\vec{\Omega}$ nicht definiert (siehe Abb. III.3b). Hier bilden $\vec{\Lambda}$ und $\vec{N}$ zunächst $\vec{K}$, den "Gesamtdrehimpuls außer dem Spin". Dieser koppelt noch mit dem Spin $\vec{S}$ zu $\vec{J}$, dem "Gesamtdrehimpuls inklusive Spin".

Die Quantenzahlen können folgende Werte annehmen:

$$K = \Lambda, \Lambda+1, \Lambda+2, \dots \quad \text{und} \\ J = (K+S), (K+S-1), (K+S-2), \dots, (K-S) \quad .$$

Jedes Niveau mit einem bestimmten K ist daher (außer für $K \leq S$) in $2S+1$ Komponenten aufgespalten.

Der $a^3\Pi$ -Zustand des CO liegt nun zwischen den Hundschen Fällen (a) und (b); kann aber für hohes J (starke Anregung der Rotation) zu Fall (b) gerechnet werden. Für einen bestimmten Satz Schwingungsquantenzahlen v' und v'' im angeregten und im Grundzustand und für einen Wert von K resultieren wegen der Auswahlregel $J = 0, \pm 1$ genau 9 mögliche Zweige $R_1, Q_1, P_1; R_2, Q_2, P_2$ und R_3, Q_3, P_3 (siehe Abb. III.2).

Die Rotationsfeinstruktur der Übergänge $v'=0,1 \leftarrow v''=0$ wurde in Lit. /6/ analysiert. Eine neuere Untersuchung /7/ umfaßt alle Übergänge $v'=0-8 \leftarrow v''=0$. In geringerer Auflösung wurden die Übergänge $v'=0-5 \leftarrow v''=0$ beobachtet, aber nur die fünf Bandenköpfe R_1, Q_2, R_2, Q_3, R_3 gefunden /8/. Die dazugehörigen Wellenlängen in nm sind in Tab. III.1 wiedergegeben:

Zweig \ v'	0	1	2	3
R_1	206,44	199,42	192,97	
Q_2	206,32	199,27	192,82	186,82
R_2	206,26	199,21	192,80	186,78
Q_3	206,17	199,13	192,74	
R_3	206,06	199,02	192,58	186,61

Tab. III.1: Wellenlängen [nm] der Bandenköpfe des $(a^3\Pi_r)_{v'} \leftarrow (X^1\Sigma^+)_{v''=0}$ -Übergangs, nach Tanaka et al. /8/

Gelänge es, die Emission des ArF*-Exciplex-Lasers, die normalerweise bei ca. 193,3 nm liegt, kurzwellig zu verschieben, könnte man mit diesem Laser den (2-0)-Übergang des CO-Cameron-Systems anregen.

III.3. Absorptionskoeffizienten des $\text{CO}(a^3\Pi \leftarrow X^1\Sigma^+)$ -Übergangs und Lebensdauer des metastabilen Triplettniveaus

Der Absorptionskoeffizient im Cameron-System wurde vor allem für den (0-0)-Übergang gemessen: $0,012 \text{ cm}^{-1}\text{atm}^{-1}$ /9/, $0,024 \text{ cm}^{-1}\text{atm}^{-1}$ /10/, $0,050 \text{ cm}^{-1}\text{atm}^{-1}$ /11/, $0,0076 \text{ cm}^{-1}\text{atm}^{-1}$ /12/ und in Lit. /11/ auch für den (2-0)-Übergang: $0,028 \text{ cm}^{-1}\text{atm}^{-1}$.

Die Unsicherheit dieser Werte ist recht hoch, man sieht aber, daß es mit einer konventionellen Lichtquelle schwer ist, den Übergang direkt anzuregen und dessen Phosphoreszenz zu beobachten. Man brauchte einen so hohen Druck, daß die $a^3\Pi$ -Moleküle in kürzester Zeit wieder gelöscht würden /12/.

Auch die veröffentlichten Lebensdaueremessungen schwanken sehr stark. Slinger und Black /13/ haben vom CO-Grundzustand aus höhere Tripletzustände ($d^3\Delta$, $a^3\Sigma^+$) angeregt und über Fluoreszenz zum $a^3\Pi$ -Niveau aus Löschkonstanten dessen Lebensdauer zu $4,4 \pm 1,1 \text{ ms}$ bestimmt.

Wanchop und Broida /14/ stellten $\text{CO}^*(a^3\Pi)$ durch dissoziative Ionisierung von CO_2 her und erhielten $7 \pm 4 \text{ ms}$.

Lawrence /15/ fand durch Photolyse von CO_2 bei $93,0 \text{ nm}$ eine mittlere Lebensdauer des ($v'=0$)-Niveaus von $7,5 \pm 1 \text{ ms}$.

Young und Volkenburgh /16/ regten CO durch eine Tesla-Entladung an und bestimmten für die (0-0)Bande $1,4 \text{ ms}$.

Borst und Zipf /17/ erhielten einen ähnlichen Wert von $1,0 \pm 0,4 \text{ ms}$ durch Elektronenbeschuß von CO.

Papaliolois /18/ fand in einem Molekülstrahlexperiment 60 ms .

James /19/ führte eine Berechnung durch auf der Basis der Mischung von $^1\Pi_1$ -Charakter ins $^3\Pi_1$ -Niveau (aufgrund der Spin-Bahn-Kopplung) und fand für $J = 0$ (keine Rotation!) eine unendliche Lebensdauer. Für $^3\Pi_0$ und $^3\Pi_2$ nimmt die Lebensdauer mit steigendem J ab, für $^3\Pi_1$ nimmt sie zu. Sie bewegt sich zwischen 451 und 3 ms . In Abb. III.4 ist die Abhängigkeit der Lebensdauern vom Grad der Rotationsanregung (J) graphisch dargestellt.

Johnson und von Dyck /20,21/ haben diese Abhängigkeit der Lebensdauer mittels einer Flugzeitmethode bestimmt und eine ausgezeichnete Übereinstimmung mit James /19/ gefunden. Sie konnten metastabile Zustände mit $10 \dots 60 \text{ ms}$ Lebensdauer nachweisen.

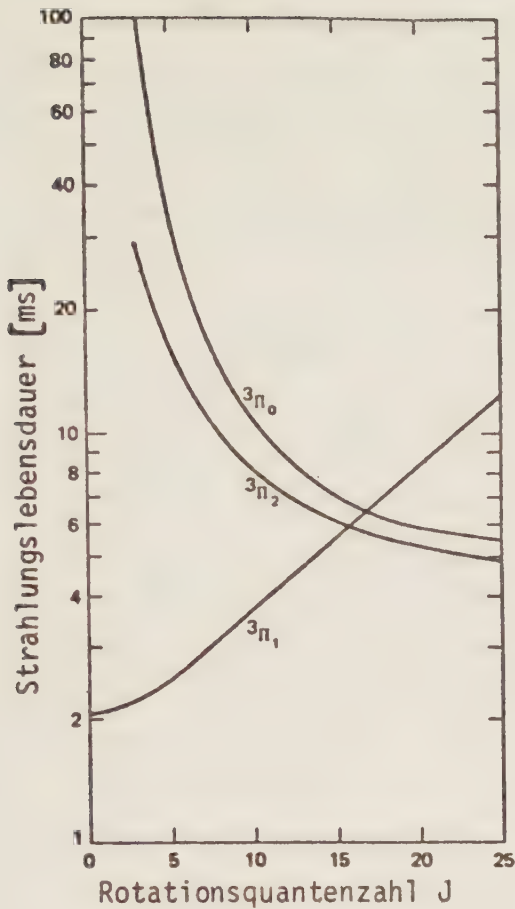


Abb. III.4:

Graphische Darstellung der Lebensdauern der $^3\Pi_r$ -Niveaus von CO in Abhängigkeit vom Grad der Rotationsanregung

Kürzlich haben Fournier et al. /22/ die Lebensdauer von $\text{CO}^*(a^3\Pi)$ in einer Ne-Matrix bei 4,8 K zu 90 ms bestimmt. Sie haben auch Berechnungen ähnlich James /19/ durchgeführt unter zusätzlicher Berücksichtigung der Beimischung von $^1\Sigma$ -Charakter ins $^3\Pi_0$ -Niveau, so daß ihre Werte für $^3\Pi_0$ und für kleine J genauer sein dürften als die von James /19/. Tab. III.2 zeigt die Lebensdauern in Abhängigkeit von J.

	$^3\Pi_0$		$^3\Pi_1$		$^3\Pi_2$	
	e	f	e	f	e	f
J=0	94.3	...	...	...	...	...
J=1	78.4	451	2.93	2.93	...	...
J=2	59.2	154	3.03	3.03	160	160
J=3	44.0	79.9	3.16	3.17	67.8	67.8
J=4	33.4	50.2	3.34	3.35	40.3	40.3
J=5	26.3	35.3	3.57	3.58	28.1	28.1
J=6	21.4	26.9	3.84	3.86	21.4	21.5
J=10	12.4	13.8	5.35	5.41	11.6	11.7
J=30	6.56	6.78	6.45	6.50	21.7	24.0

Tab. III.2: Berechnete Lebensdauern der $^3\Pi_r$ -Niveaus von CO, nach Fournier et al. /22/

III.4. Bisher veröffentlichte Experimente mit $\text{CO}^*(a^3\pi)$

III.4.a) Messung der Löschgeschwindigkeit von Zusatzgasen

Um beurteilen zu können, wie $\text{CO}^*(a^3\pi)$ mit einem Partner reagieren wird, ist es wichtig, zunächst einmal die Löschkonstanten für verschiedene Gase zu kennen. Für die Reaktion



sind in Tab. III.3 die Löschraten in $10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$ zusammengestellt mit den Literaturstellen sowie den Methoden der CO^* -Präparation:

Methode/ Literatur	Kr-Lampe, CO /13/	Entladg., Ar/ CO_2 /16/	Entladg., He/ CO_2 /14/	Entladg., Ar,He/ CO_2 /23/	Entladg., He/ CO_2 /24/
CO $\begin{cases} v' = 0 \\ v' = 1 \\ v' = 2 \end{cases}$	0,76	$\begin{matrix} 1,2 \\ 1,8 \\ - \end{matrix}$	-	$\begin{matrix} 1,1 \\ 2,0 \\ 2,3 \end{matrix}$	1,3
N_2 $\begin{cases} v' = 0 \\ v' = 1 \\ v' = 2 \end{cases}$	-	-	$\begin{matrix} 0,38 \\ \} 0,73 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 0,09 \\ 0,18 \\ 0,20 \end{matrix}$	-
H_2	1,6	-	-	2,0	$\begin{matrix} 2,0 \\ 1,8(\text{D}_2) \end{matrix}$
NO $\begin{cases} v' = 0 \\ v' = 1 \end{cases}$	$\} 2,3$	$\begin{matrix} 3,1 \\ 7,0 \end{matrix}$	$\} 3,2$	1,8	-
O_2	1,4	-	-	2,0	2,3
CO_2	0,17	-	0,48	0,2	-
CH_4	-	-	-	3,4	3,6
C_2H_4	-	-	-	7,0	6,7
C_2H_2	-	-	-	7,4	(18)
SF_6	-	-	-	0,01	-

Tab. III.3. Löschraten mehrerer Gase in $10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$

(Sind die Werte für verschiedene Schwingungsniveaus des $\text{CO}^*(a^3\pi)$ nicht unterschieden, so gelten sie für alle)

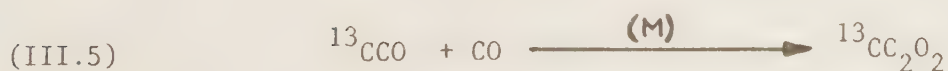
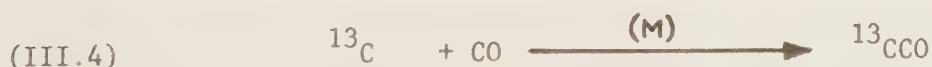
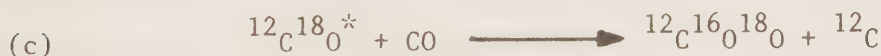
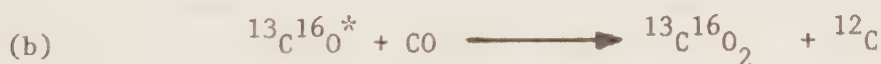
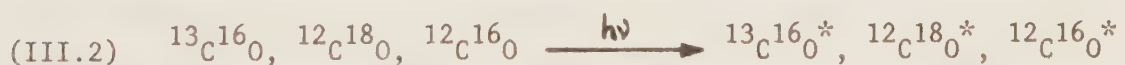
Beim Betrachten der Tabelle fällt auf, daß besonders ungesättigte Kohlenwasserstoffe am stärksten löschen. Aber auch CO-Grundzustandsmoleküle selbst löschen bereits kräftig.

Taylor und Setser /32/ haben die Reaktivitäten von metastabilen $N_2^*(A^3\Sigma_u^+)$ und $CO^*(a^3\Pi)$ verglichen und herausgefunden, daß CO^* bei weitem am reaktivsten ist. Dies wird im wesentlichen damit erklärt, daß beim $CO^*(a^3\Pi)$ der Kernabstand kaum größer als bei $CO(X^1\Sigma^+)$ ist und daher bei einem vertikalen Übergang fast die volle Anregungsenergie abgegeben werden kann (6,1 eV).

III.4.b) Photochemische Experimente mit $CO^*(a^3\Pi)$ in der Gasphase

Harteck et al. /12/ entwickelten 1964 eine Entladungslampe, die mit atomaren Jod arbeitet und eine scharfe Linie bei 206,24 nm emittiert (natürliches J ist isotopenrein). Der Vergleich mit Tab. III.1 ergibt, daß diese Wellenlänge genau in den (0-0)-Übergang des Cameron-Systems fällt. Bei der Bestrahlung von reinem CO wurden als Produkte Kohlen-suboxid C_3O_2 und Kohlendioxid CO_2 , in Gegenwart von O_2 jedoch nur CO_2 gefunden /10,27/. Man beobachtete sogar Isotopenanreicherung, die damit erklärt werden kann, daß der R_3 -Bandenkopf des Cameron-Systems für $^{12}C^{16}O$ bei 206,26 nm liegt, für die substituierten Moleküle $^{13}C^{16}O$ und $^{12}C^{18}O$ bei 206,24 nm.

Der Mechanismus, der ursprünglich auf Gaydon /28/ zurückgeht, wird folgendermaßen formuliert:



Die gemessenen Anreicherungsfaktoren /10/ betrugen für:

^{13}C in CO_2 : 2,35; ^{13}C in C_3O_2 : 4,3; ^{18}O in CO_2 : 4,13 .

(Bei natürlicher Häufigkeit der Isotope in den Verbindungen wäre der Anreicherungsfaktor gleich 1,00.)

Die Quantenausbeute für die CO_2 -Produktion wurde zu 0,016 bestimmt, d.h. nur 1,6 % aller $\text{CO}^*(a^3\Pi)$ -Moleküle haben chemisch abreagiert /10/. Der Hauptteil hat seine Energie auf andere Moleküle übertragen, wie es auch Donovan und Husain /25/ festgestellt hatten. Sie hatten $\text{CO}^*(a^3\Pi)$ durch Blitzlichtanregung von CO erzeugt und beobachtet, daß der metastabile Zustand leicht durch Stöße in den schwingungsmäßig hochangeregten Grundzustand übergeht,

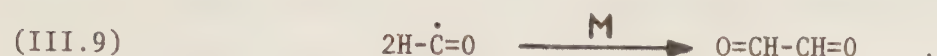
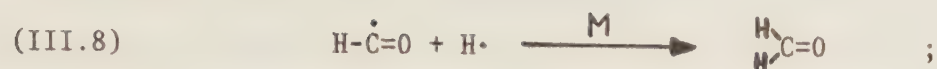
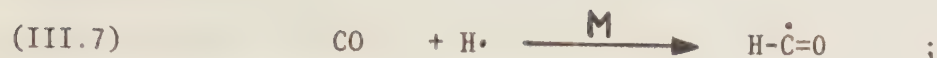
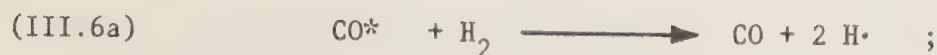


von wo aus eine sehr schnelle Relaxation zum $\text{CO}^+(\text{X}^1\Sigma^+)_{v''=1}$ erfolgt.

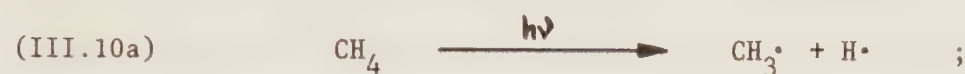
Auch durch Hg-Sensibilisierung bei 184,9 nm kann $\text{CO}(\text{X}^1\Sigma^+)$ in den $a^3\Pi$ -Zustand angeregt werden /26/. Die Energieübertragung erfolgt vom $\text{Hg}^*(6^1\text{P}_1)$ -Niveau aus, dem der $(v'=3)$ -Zustand des $a^3\Pi$ am nächsten kommt. Die darauffolgende Weiterreaktion des angeregten CO^* läuft nach dem oben beschriebenen Mechanismus (III.3-5) ab /10,27/, allerdings ohne Isotopeneffekte.

Bereits 1938 hatten Faltings et al. /30/ aus CO durch Anregung mit einer Xe-Resonanzlampe bei 129,5 nm und 147,0 nm C_3O_2 erzeugt. Ein Jahr zuvor hatte Groth /29/ aus CO und geringen O_2 -Zusätzen mit der gleichen Anregung CO_2 erhalten. Diese Wellenlängen können CO noch nicht dissoziieren /3/, sondern es nur elektronisch anregen, auch wenn die Autoren 1938 eine direkte CO-Spaltung angenommen haben.

Groth /29/ hat außerdem Gemische von H_2 und CO bestrahlt und als Produkte Formaldehyd (H_2CO), sowie Glyoxal ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_2$) nachgewiesen. Zur Deutung nahm er einen durch CO sensibilisierten H_2 -Zerfall an, etwa nach:



Weiterhin wurden CH_4/CO -Gemische bestrahlt und die Bildung von Aldehydgruppierungen festgestellt. Allerdings absorbiert auch CH_4 bereits einen Teil der Strahlung und kann selbst in Radikale dissoziieren:



Diese Radikale können dann mit CO abreagieren oder rekombinieren. Andererseits kann auch hier der CO-sensibilisierte Zerfall erfolgen:



oder sogar (?)



Groth et al. /31/ haben 1962 die Versuche mit reinem CO noch einmal wiederholt und nun auch den Mechanismus (III.2-5), ohne Isotopeneffekte, als Erklärung für ihre C_3O_2 - und CO_2 -Produktion angenommen.

Allgemein wurde festgestellt, daß die Wellenlänge 129,5 nm photochemisch viel effektiver ist als 147,0 nm. Groth et al. /31/ nehmen für 129,5 nm eine Anregung ins $A^1\Pi$ -System an ($v'=9$), das in diesem Bereich gestört ist, unter anderem durch das $I^1\Sigma^-$ und ein $^3\Sigma^+$ -System /3/. Die Autoren interpretieren die besondere Wirksamkeit der 129,5 nm-Strahlung durch einen strahlungslosen Übergang in "einen Zustand größerer Lebensdauer", d.h. ein Triplett-System. Das $a^3\Pi$ -System ist ebenfalls gestört durch die Systeme $a'^3\Sigma^+$, $e^3\Sigma^-$, $d^3\Delta_1$ und $I^1\Sigma^-$ /2,51/.

So wäre es durchaus möglich, daß durch die Wellenlänge 129,5 nm über Umwege letztlich das $a^3\Pi$ -System angeregt würde, und die beobachtete Photochemie die des $a^3\Pi$ -Zustands wäre. Regt man das $A^1\Pi$ -System direkt mit einer CO-Lampe an /51/, so beobachtet man bei Drucken von $5 \times 10^{-4} \dots 0,2$ Torr Emissionen der Niveaus $a'^3\Sigma^+$, $e^3\Sigma^-$, $d^3\Delta$, die alle auf dem $a^3\Pi$ -Zustand enden.

Die Linie bei 147,0 nm regt nach Slinger und Black /50/ nicht das $A^1\Pi$ -sondern das $d^3\Delta_{v=7}$ -System an.

Durch Anregung des ^{13}CO : $(A^1\Pi)_{v'=13} \leftarrow (X^1\Sigma^+)_{v''=0}$ -Überganges in natürlichem CO mittels einer Kr-Lampe bei 123,58 nm wurden von Vikis /33/ noch weit höhere Anreicherungsfaktoren erreicht: ^{13}C in CO_2 : ca. 10, ^{13}C in C_3O_2 : ca. 60. Der Mechanismus besteht wieder aus den Reaktionen (III.2-5).

Mit einem fokussierten ArF-Laser, der von 192,8 bis 193,8 nm bei ca. 0,10 nm Linienbreite abstimmbar war, haben Bokor et al. /34/ natürliches CO ins 4. positive System angeregt. Dieser Zweiphotonenübergang bei 193,3 nm entspricht $103\,470\text{ cm}^{-1}$ und liegt über der Dissoziationschwelle des CO in $\text{C}(^1\text{D})$ - und $\text{O}(^3\text{P})$ -Atome. Die so erzeugten $\text{C}(2^1\text{D})$ -Atome absorbieren 193,1 nm, um zum $\text{C}(3^1\text{P}_0)$ -Niveau zu gelangen. Von dort kann man Fluoreszenz zum $\text{C}(2^1\text{S})$ -Zustand beobachten (247,8 nm). Die Autoren haben die Intensität dieser Fluoreszenz in Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge gemessen und bei 193,1 nm ein Maximum erhalten. Für $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ war dieses Maximum ca. 6 mal intensiver als für $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$. Außerdem wurde die Emission der C_2 -Swan-Banden beobachtet, was mit der Reaktion



erklärt wird. Die Autoren glauben, damit eine weit effektivere ^{13}C -Anreicherung betreiben zu können, als Dunn et al. /10/ mit der J-Lampe bei 206,24 nm. Der Verlust an Selektivität, der bei der Bildung des C_3O_2 aus ^{13}CO auftritt, soll hier dadurch überwunden werden, daß das Kohlenstoffisotop der Masse 13 über C_2 (und dessen Polymerisierung) direkt elementar anfällt.

Obwohl in dieser Arbeit nicht die Cameron-Banden des CO angeregt wurden (das $(a^3\Pi)_{v'=2}$ -Niveau diente jedoch als Zwischenstufe für die 2-Photonen-Absorption), wurde über sie berichtet, weil auch ein abgestimmter ArF-Laser zur Anwendung gelangte. Die Zielrichtung ist aber unterschiedlich: Um den $(a^3\Pi)_{v'=2}$ -Zustand direkt anzuregen, hätte man den Laser am kurzwelligen Ende des Abstimmbereichs betreiben müssen und nicht fokussieren dürfen.

III.4.c) Photochemische Experimente in der Flüssigphase

Buschmann und Groth /35,36/ haben 1968 und 1969 die Reaktionen von $\text{CO}^*(a^3\Pi)_{v'=0}$ in der flüssigen Phase bei 77 K untersucht. Die Abbildungen III.5 und III.6 zeigen ihren experimentellen Aufbau und das damit gemessene Absorptionsspektrum der Cameronbanden $v'=0,1,2,3 \leftarrow v''=0$ für flüssiges CO /35/.

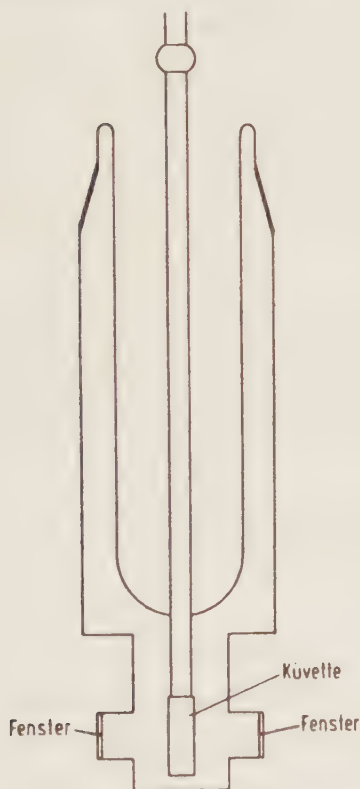


Abb. III.5: Tieftemperatur küvette für die Messung der UV-Absorption von flüssigem CO; nach Buschmann und Groth /35/

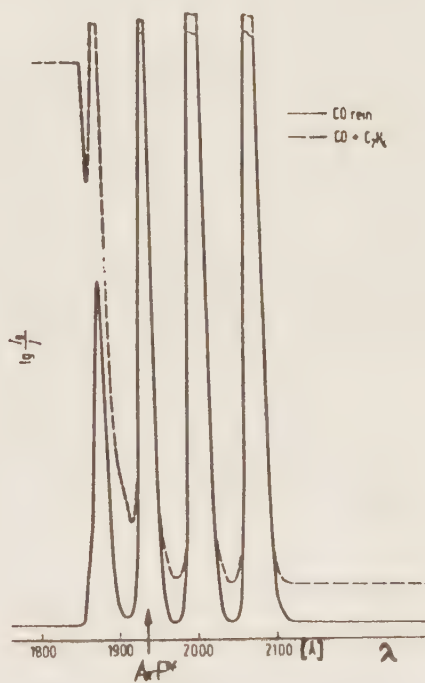
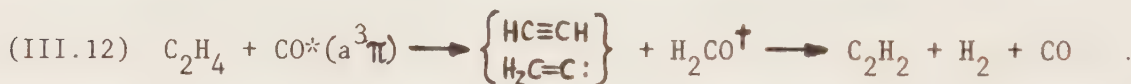


Abb. III.6: Absorptionsspektrum von reinem CO und einer $\text{CO}/\text{C}_2\text{H}_4$ -Mischung (200 ppm C_2H_4); nach Buschmann und Groth /35/

Es ist leicht zu erkennen, daß die Wellenlänge des unabgestimmten ArF-Lasers (ca. 193,3 nm) gut in die breite ($v'=2 \leftarrow v''=0$)-Absorptionsbande hineinpaßt, so daß es möglich sein sollte, flüssiges CO ohne großen experimentellen Aufwand in den $(a^3\Pi)_{v'=2}$ -Zustand anzuregen. Allerdings ist zu bedenken, daß in reinem flüssigen CO die Dichte an Grundzustandsmolekülen extrem hoch ist und daher die Relaxation zum ($v''=1$)-Grundzustandsniveau sehr rasch erfolgen wird.

Buschmann und Groth /35/ untersuchten besonders die Reaktion von $\text{CO}^*(a^3\Pi)_{v'=0}$ mit C_2H_4 in der flüssigen Phase (77 K) bei 206,2 nm (J-Lampe). Der dekadische Absorptionskoeffizient des reinen CO wird unter diesen Bedingungen mit $k = 1,38 \pm 0,02 \text{ cm}^{-1}$ angegeben. C_2H_4 wird im Experiment in so kleinen Mengen (200 ppm) zugesetzt, daß dessen (eigene) Absorption vernachlässigt werden kann. Es wurde keine Netto-reaktion des metastabilen CO^* beobachtet, sondern eine formale Energieübertragung auf C_2H_4 , das sich in C_2H_2 und H_2 zersetzte.

Wahrscheinlich sind dabei folgende Reaktionen abgelaufen:



In einer Kurzmitteilung beschreiben dieselben Autoren /36/ die Photolyse flüssiger CH_4/CO -Mischungen bei 206,2 nm. Wiederum wird das Verhalten von $\text{CO}(a^3\Pi)_{v'=0}$ so interpretiert, daß der angeregte Zustand entweder gelöscht wird, oder aber seine Energie auf CH_4 -Moleküle überträgt. Die entstehenden Methylradikale ($\text{CH}_3\cdot$) dimerisieren zu C_2H_6 , aber auch Acetaldehyd (CH_3CHO) wird beobachtet.

Es soll noch erwähnt werden, daß auch die γ -Radiolyse /37-39/ von festem/flüssigem CO als Produkte C_3O_2 und CO_2 liefert, woraus Buschmann und Groth den Schluß ziehen, auch diese Prozesse verliefen über den metastabilen $a^3\Pi$ -Zustand. Schließlich erhält man bei der H^+ -Radiolyse /40/ ebenfalls die gleichen Resultate.

III.5. Bedingungen für ein photochemisches Experiment mit laserangeregtem $\text{CO}(a^3\Pi)_{v'=2}$:

Field et al. /7/ haben die Rotationsstruktur des $2 \leftarrow 0$ -Übergangs der CO-Cameron-Banden analysiert und Absorptionslinien von $51\,150,80\text{ cm}^{-1}$ ($195,500\text{ nm}$) bis $51\,931,13\text{ cm}^{-1}$ ($192,563\text{ nm}$) gefunden.

Mit niedriger Auflösung hatten zuvor Tanaka et al. /8/ fünf Bandenköpfe bestimmt (siehe Tab. III.1), die aber nicht ganz mit der neuen hochaufgelösten Messung übereinstimmen. Der Vergleich der beiden Arbeiten wird dadurch erschwert, daß Field et al. /7/ keine Intensitäten angeben. Es ist durchaus möglich, daß unter niedriger Auflösung die Bandenköpfe bei etwas anderer Wellenlänge erscheinen.

Zum Beispiel wird der Bandenkopf Q_2 von Tanaka et al. bei $192,82\text{ nm}$ beobachtet, laut Field et al. müßte er bei $192,772\text{ nm}$ ($Q_2(1)$: $51\,874,63\text{ cm}^{-1}$) liegen. Die beiden benachbarten Linien $Q_2(2)$: $51\,873,41\text{ cm}^{-1}$ und $R_2(11)$: $51\,875,58\text{ cm}^{-1}$ sind um $1,22$ bzw. $0,95\text{ cm}^{-1}$ davon entfernt. Auch die anderen Linien haben alle zueinander etwa den Abstand 1 cm^{-1} .

Für CO-Gas, das bei Drucken von $1 \dots 100$ Torr eingesetzt werden soll, ist die Druckverbreiterung der Absorptionslinien vernachlässigbar klein. Die Linien können nur noch durch den Doppler-Effekt verbreitet sein, dessen Größe sich berechnen läßt /41/ nach:

$$\Delta \bar{\nu}_D = \frac{2\bar{\nu}_0}{c} \sqrt{\frac{2 \ln 2 RT}{M}} = 7,16 \cdot 10^{-7} \bar{\nu}_0 \sqrt{\frac{T}{M}} \quad [\text{cm}^{-1}]$$

mit $\bar{\nu}_0$: Wellenzahl des Übergangs in cm^{-1} ;

R: Gaskonstante;

c: Lichtgeschwindigkeit;

T: Temperatur in K ;

M: Molmasse in g/mol

Für $Q_2(1)$ mit $51\,874,63\text{ cm}^{-1}$ ergibt sich bei 298 K (25°C) für die Halbwertsbreite: $\Delta \bar{\nu}_D = 0,12\text{ cm}^{-1}$. Mit dieser Verbreiterung allein kommt es nicht zu einer Überlappung der einzelnen Rotationslinien im CO.

Das bedeutet für eine Laseranregung des $2 \leftarrow 0$ -Übergangs der CO-Cameron-Banden, daß die spektrale Breite des Laserlichts auch nur $0,12 \text{ cm}^{-1}$ oder $0,00045 \text{ nm}$ betragen darf, wenn die Laserenergie optimal eingekoppelt werden soll.

Diese Forderung der sehr scharfen spektralen Linienbreite zusammen mit der, daß die Emissionswellenlänge möglichst am kurzwelligen Ende des ArF-Fluoreszenzspektrums liegen soll, stellt eine einschneidende Bedingung für den Anregungslaser dar. Im folgenden soll untersucht werden, inwiefern solche Bedingungen bereits in der Praxis verwirklicht sind.

Bereits 1977 wurden Arbeiten über abgestimmte KrF- und XeF-Laser veröffentlicht /42,43/, die das Prinzip des "Injection Locking" ausnutzten. In einem Laseroszillator werden UV-Pulse erzeugt, die über mehrere Fabry-Perot-Interferometer in einen Laserverstärker eingespeist werden. Die spektrale Breite des Ausgangssignals kann so auf wenige cm^{-1} oder Bruchteile davon heruntergedrückt werden, aber das Injektionssignal wird empfindlich geschwächt (bis in den μJ -Bereich). Trotzdem reicht bei Edelgashalogenidlasern diese niedrige Energie aus, um einen Verstärker zu triggern. Am Ausgang kann man dann eine spektral enge Linie mit zum Teil einigen hundert mJ Energie erhalten. Ist der Laserverstärker mit einem instabilen Resonator versehen, so kann man die Divergenz des Ausgangssignals noch wesentlich verbessern /42,46/.

Goldhar et al. /46/ präsentierten 1980 ein auf diese Weise abgestimmtes KrF-Lasersystem mit ca. 400 mJ Ausgangsenergie, $0,1 \text{ cm}^{-1}$ spektrale Breite und einer Divergenz von 1 mrad . Sie benutzten 3 Fabry-Perot-Interferometer und stimmten die Wellenlänge über 50 cm^{-1} ab.

Andrews et al. /47/ stimmten den KrF- und den XeCl-Laser ab unter Verwendung eines Gitters in streifendem Einfall (siehe Abb. III.7). Dieses Gitter hatte 1200 Linien/mm , eine "Blaze"-Wellenlänge von 750 nm in 1. Ordnung und nahm zur Laserachse einen Winkel $\leq 5^\circ$ ein. Der Auskoppeler war ein Spiegel mit 10% Reflexionsvermögen. Hier geschah die Abstimmung durch Drehung des 100% -Spiegels hinter dem Gitter. Damit wurde eine spektrale Einengung von weniger als $0,01 \text{ nm}$ erreicht.

Auch McKee et al. /45/ wendeten diese Methode an, um einen KrF-Laser abzustimmen. Ihr Gitter hatte 2400 L./mm und eine "Blaze"-Wellenlänge von 240 nm in 1. Ordnung. Als Auskoppler benutzten sie einen 50 % reflektierenden Spiegel. So gelang es, bei einem Abstimmbereich von 0,8 nm (130 cm^{-1}) die spektrale Linienbreite auf 0,005 nm ($0,8 \text{ cm}^{-1}$) einzuengen.

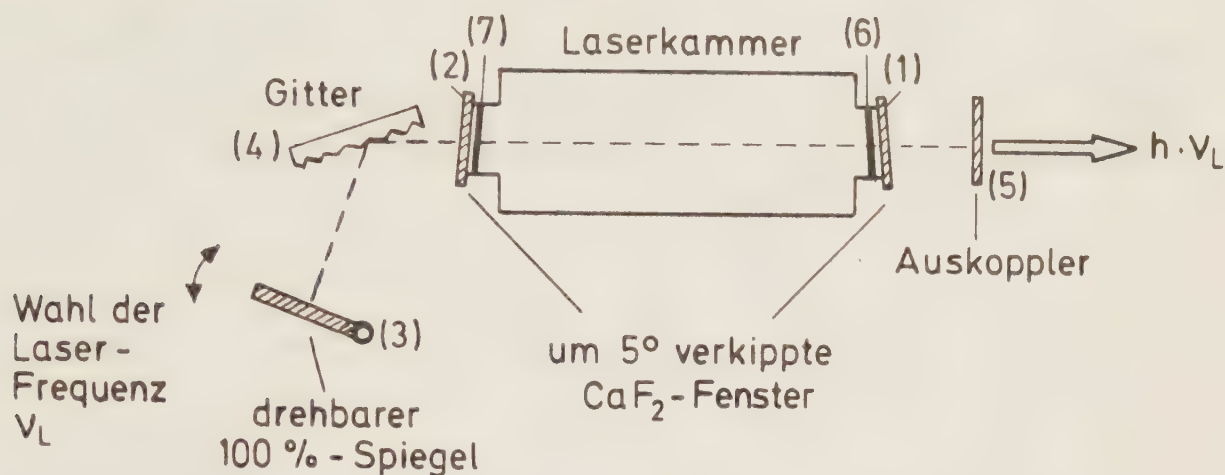


Abb. III.7: Experimentelle Anordnung zur Laserabstimmung mit einem Gitter in streifendem Einfall, nach Andrews et al. /47/

Die besten Ergebnisse erreichten in jüngster Zeit Rhodes et al. /53/. Hier wurde das Prinzip verwendet, die spektral extrem enge, abstimmbare Linie nicht durch einen Exciplex-Laser, sondern durch Frequenzvervielfachung von Farbstofflasern zu erzeugen. Man vermeidet so die sonst unumgänglichen Schwierigkeiten der spektralen Einengung von Edelgashalogenidlasern, muß dafür aber einen hohen apparativen Aufwand treiben. Bei einer spektralen Breite von 150 MHz, einer Halbwertsdauer von 10 ns, einer Pulsenergie von 60 mJ und einer Strahldivergenz von 50 μrad war die Emissionslinie zwischen 248,2 nm und 250,3 nm abstimmbar.

Ein ArF-Laser wurde zum erstenmal von Loree et al. /44/ abgestimmt, unter Verwendung von Prismen als dispersive Elemente (siehe Abb. III.8).

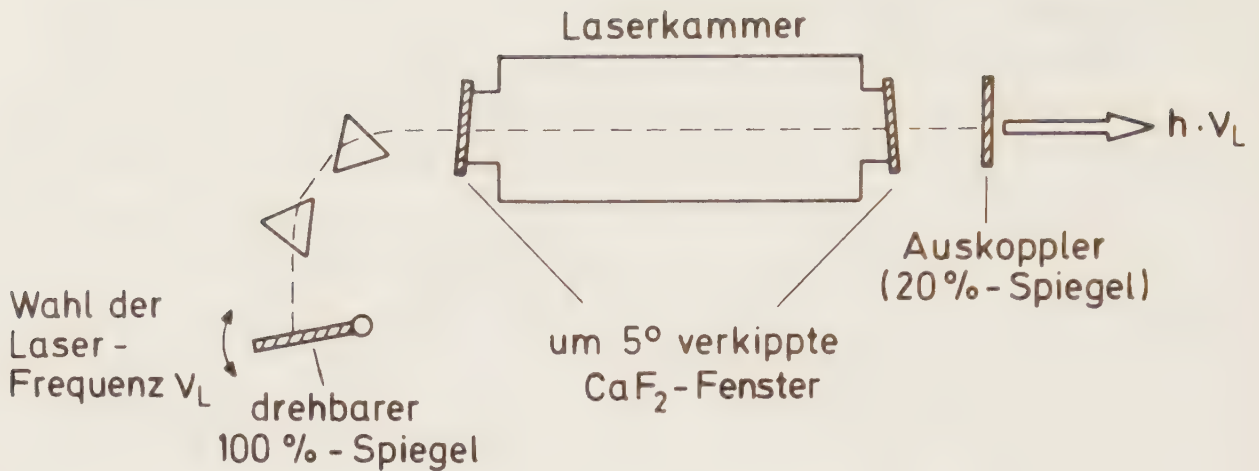


Abb. III.8: Experimentelle Anordnung zur Laserabstimmung mit Prismen, nach Loree et al. /44/

Die Autoren geben einen Abstimmbereich von 192,25 bis 194,45 nm an (590 cm^{-1}). Abb. III.9 zeigt eine Reproduktion ihrer Ergebnisse: (a) den Fluoreszenzbereich von ArF^* , (b) das unabgestimmte und (c) mehrere abgestimmte Lasersignale, darunter die Lage und Intensität der fünf CO-Cameron-Bandenköpfe nach Tanaka et al. /8/.

Die Linie des unabgestimmten ArF-Lasers ist ca. 0,45 nm breit, die des abgestimmten ca. 0,07 nm.

Auch der KrF-Laser wurde mit dieser Methode in dem Bereich von 247,55 bis 249,75 nm abgestimmt. Allerdings treten hier Lücken durch Selbstabsorption des Mediums auf. Die Linienbreite betrug immer mehr als 0,1 nm.

Hargrove und Paisner /52/ erzielten bei der Abstimmung eines ArF-Lasers mit einer Prismenkette ebenfalls eine Linienbreite von 0,07 nm (20 cm^{-1}) erhalten. Unter Verwendung von zusätzlich zwei Fabry-Perot-Interferometern gelang es, die spektrale Breite auf 0,009 nm ($0,25 \text{ cm}^{-1}$) einzuengen. Die Emission konnte zwischen 192,8 und 194,0 nm über einen Bereich von 320 cm^{-1} variiert werden. An den Enden des Abstimmbereichs betrug die Ausgangsenergie noch ca. 10 $\mu\text{J}/\text{Puls}$. Dieses Signal sollte noch in einem zweiten Laser weiterverstärkt werden.

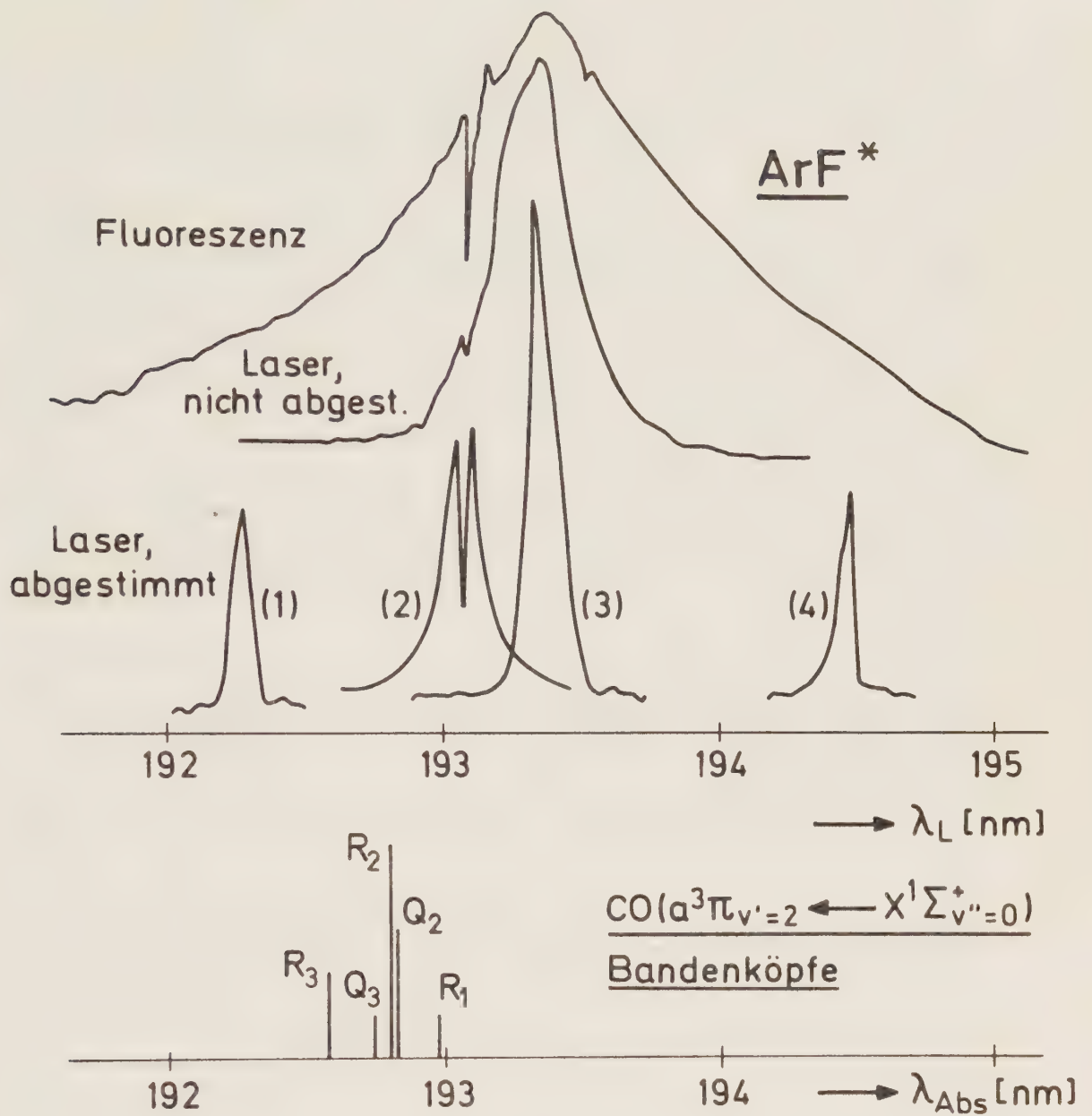


Abb. III.9: Fluoreszenzbandbreite von ArF^* ; Bandbreite des normal betriebenen und des zu mehreren Wellenlängen abgestimmten ArF^* -Lasers, nach Loree et al. /44/; Bandenköpfe des (2-0)-Cameron systems von CO, nach Tanaka et al. /8/

Kürzlich berichteten Rhodes et al. /54/ über einen spektral sehr engen, abgestimmten ArF-Laser. In einer sehr aufwendigen Anordnung wird die 580 nm-Strahlung eines frequenzstabilisierten Farbstoff-Lasers nach dem Durchgang durch drei XeF-Laser gepumpte Verstärkerstufen in Strontium-Dampf verdreifacht (Wirkungsgrad $10^{-7} \dots 10^{-8}$). Die emittierte, ca. 260 MHz breite Linie wird nun in mehrere sequentielle ArF-Verstärkerstufen eingekoppelt, so daß am Ende Pulse von ca. 5 ns Halbwertsdauer und ca. 30 mJ Energie zur Verfügung stehen. Die Strahlung ist in einem 3 cm^{-1} -Intervall abstimmbar, das innerhalb der 250 cm^{-1} Verstärkungsbandbreite von ArF* variiert werden kann. Mit Ausnahme dieses apparativ extrem aufwendigen Verfahrens ist in der Literatur kein Laser beschrieben, der die notwendigen Bedingungen erfüllt, um CO effizient in den $(a^3\Pi)_{v'=2}$ -Zustand anzuregen.

Um abzuschätzen, wieviele elektronisch angeregte CO-Moleküle in einem typischen photochemischen Experiment erzeugt werden und wie hoch die Nachweisempfindlichkeit für ein eventuelles Produkt sein muß, werden folgende Annahmen gemacht:

- (a) CO-Druck: $P_{\text{CO}} = 100 \text{ Torr}$;
- (b) zur Verfügung stehende Laserenergie: $I_0 = 50 \text{ mJ/Puls}$;
- (c) Absorptionslänge: $l = 10 \text{ cm}$;
- (d) Absorptionskoeffizient für $(a^3\Pi)_{v'=2} \leftarrow (X^1\Sigma^+)_{v''=0}$:
 $k = 0,028 \text{ cm}^{-1} \text{ Torr}^{-1} / 11/$;
- (e) jedes absorbierte Photon erzeugt ein Molekül $\text{CO}^*(a^3\Pi)_{v'=2}$;
- (f) jedes CO^* -Molekül reagiert zu einem Produktmolekül ab;
- (g) die Produktmoleküle reagieren weder mit CO^* , noch absorbieren sie den Laser.

Mit dem Lambert-Beerschen Gesetz berechnet man die absorbierte Energie zu:

$$I_{\text{abs}} = I_0 (1 - e^{-k \cdot l \cdot P}) = 1,809 \text{ mJ/Puls} \quad .$$

Bei 193 nm entspricht 1 mJ (absorbierte) Energie $9,728 \cdot 10^{14}$ Photonen, d.h. bei Quantenausbeute 1,0 ebensovielen angeregten Molekülen. Pro Puls werden also $1,76 \cdot 10^{15}$ CO^* -Moleküle erzeugt. Hat die Zelle ein Volumen von 100 cm^3 , so entspricht das einem Druck von $5,4 \cdot 10^{-4} \text{ Torr}$.

Um einen Druck von 1,0 Torr zu erhalten, den man gut nachweisen könnte, müßte man die Probe also mit etwa 2000 Laserpulsen zu je 50 mJ Energie bestrahlen.

III.6. Apparative Einzelheiten und Messung des CO-Absorptionsspektrums in der Gasphase

Der Edelgashalogenidlaser wurde bereits im Teil II der Arbeit ausführlich beschrieben, so daß gleich zum eigentlichen Experiment übergegangen werden kann.

Für die Gashandhabung wurde ein absolut fettfreies, Glas-V2A-Vakuumsystem mit Teflonhähnen und einer Turbomolekularpumpe eingesetzt. Der kleinste erreichbare Druck betrug 10^{-6} Torr. Dieses Gashandhabungssystem wurde für alle in Kapitel III-VI beschriebenen Versuche verwendet und bewährte sich besonders bei der Handhabung der fettempfindlichen Borane (Kapitel V).

Zur Messung der CO-Absorption wurde ein Glasrohr der Länge 1 m, Innendurchmesser 45 mm, das mit zwei Suprasil-Fenstern abgeschlossen war, mit 100 Torr CO gefüllt. Es wurde Kohlenmonoxid 4.7 der Firma LINDE verwendet, das zur Reinigung destilliert und zur Entfernung von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ -Spuren zuvor durch eine Kühlfalle bei -78°C geleitet worden war.

Als Lichtquelle diente die ArF^* -Fluoreszenz (der 100 %-Spiegel des Lasers wurde entfernt). Nach dem Durchgang durch die Zelle wurde das Licht - wie auch in den nachfolgenden Versuchen zur Laserabstimmung - in einen 0.5 m JARRELL-ASH Monochromator geschickt, der zur Vermeidung von O_2 -Absorption mit N_2 gespült wurde. Ein Gitter mit der "Blaze"-Wellenlänge 1000 nm (1. Ordnung) wurde in 5. Ordnung verwendet. Für mehrere Lichtpulse wurde dann das Spektrum auf den hochempfindlichen UV-Film der Fa. KODAK, Typ 101-01 (CAT 1695642) photographiert.

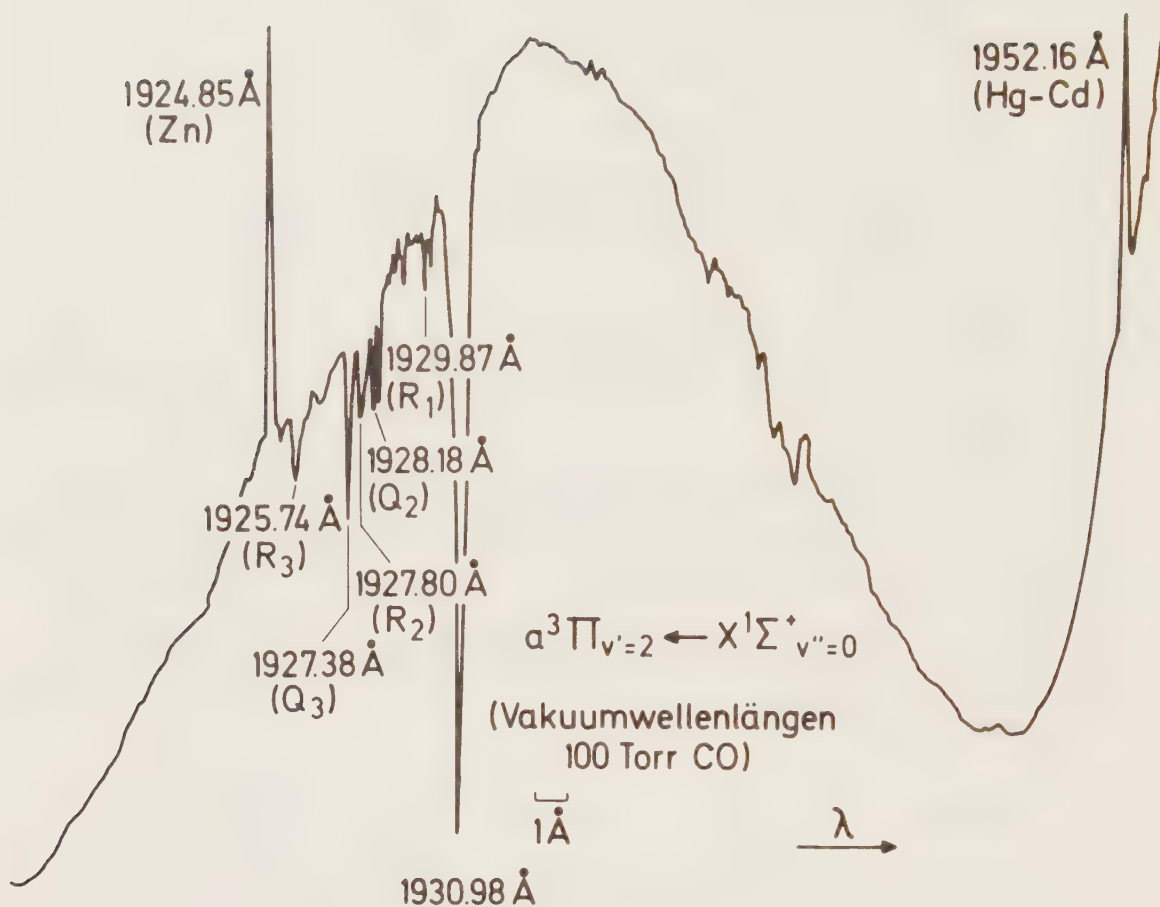


Abb. III.10: Die (2-0)-Cameronbanden des gasförmigen CO in Absorption, gemessen mit der ArF*-Fluoreszenz

Abb. III.10 zeigt das Densitogramm einer solchen Filmaufnahme für 50 Schüsse. Die Wellenlängeneichung erfolgte mittels Entladungslampen; eine Zn-Linie erscheint bei 192,485 nm und eine Cd-Linie bei 195,216 nm. Wie alle noch folgenden Wellenlängen sind diese Angaben Vakuumwellenlängen. Man erkennt sofort die sehr starke Selbstabsorption des Mediums bei 193,098 nm. Des weiteren sind 8 Absorptionslinien zu beobachten, von denen sich 5 als die CO-Cameron-Bandenköpfe identifizieren lassen, die auch schon Tanaka et al. /8/ gemessen hatten. In Tab. III.4 sind die Werte zusammengestellt.

Zuordnung	Tanaka et al. /8/	diese Arbeit
R_1	192,97	192,987
Q_2	192,82	192,818
R_2	192,80	192,780
Q_3	192,74	192,735
R_3	192,58	192,574

Tab. III.4: Bandenköpfe des Übergangs $(a^3\Pi)_{v'=2} \leftarrow (X^1\Sigma^+)_{v''=0}$ im CO; Literaturwerte und eigene Messungen in nm

Die hier gemessenen Werte stimmen (bis auf R_1) ausgezeichnet mit den Literaturwerten /8/ überein. Die Übereinstimmung mit den Absorptionslinien von Field et al. /7/ ist nicht so gut. Dies ist aber auch nicht zu erwarten, da hier wie in Lit. /8/ mit niedriger Auflösung gemessen wurde.

III.7. Abstimmung des ArF-Lasers

Der erste Teil der Versuche wurde mit dem in Abschnitt II.2.a beschriebenen, selbstgebauten Laser ausgeführt. Abb. III.11 zeigt das Densitogramm eines Pulses des unabgestimmten ArF-Lasers. Die spektrale Halbwertsbreite beträgt 0,84 nm. Man erkennt zusätzlich die Selbstabsorptionslinie von ArF* und die Rotationsstruktur des $4 \leftarrow 0$ Übergangs der O_2 -Schumann-Runge-Banden /49/; denn zwischen Laser und Spektrometer befand sich Luft.

Nun wurde auf der Seite des 100 % reflektierenden Spiegels das justierte CaF_2 -Fenster durch ein Brewster-Fenster aus Suprasil ersetzt, so daß ein Anschwingen des Lasers über die Fensterreflexion verhindert wurde. Zwischen Brewster-Fenster und 100 %-Spiegel wurden nach Loree et al. /44/ zwei gleichseitige 60° -Prismen aus Suprasil plaziert.

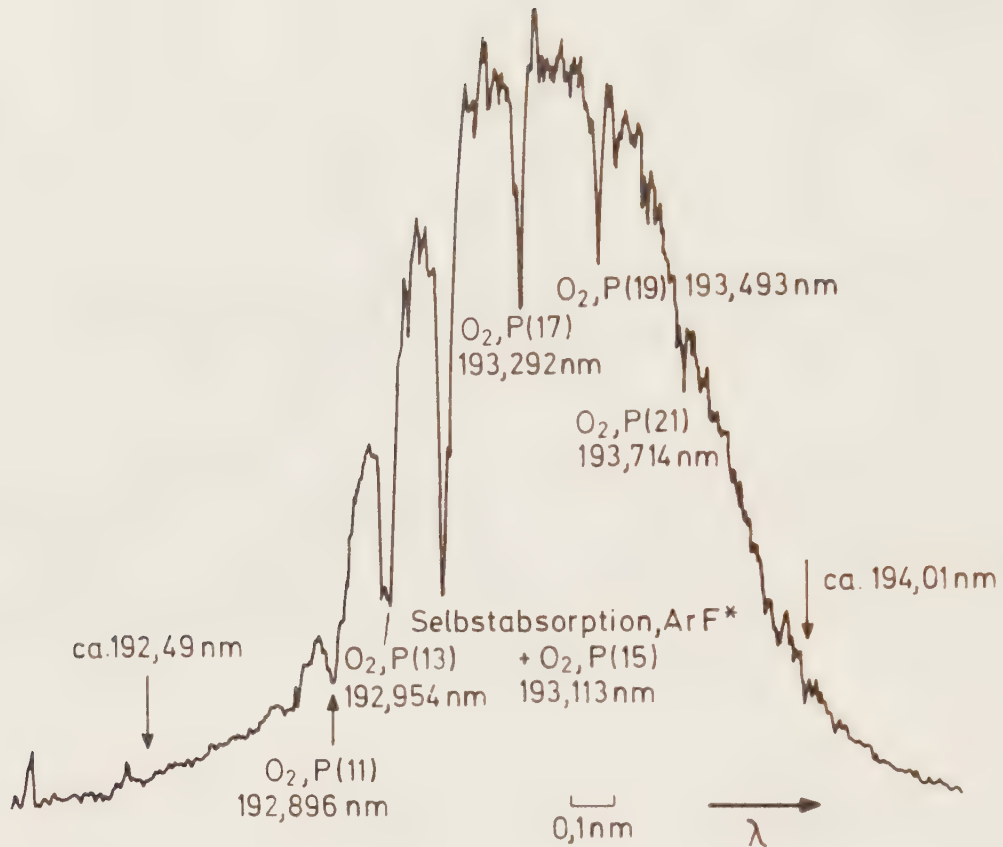


Abb. III.11: Puls des unabgestimmten ArF-Lasers nach dem Durchgang durch Luft in spektraler Auflösung; nur durch die P-Zweige der (4-0)-Schumann-Runge-Banden von O_2 sind gekennzeichnet

Durch Verdrehen des 100 %-Spiegels ließ sich die Emission zwar verschieben, aber die Linienbreite war mit $\text{ca. } 0,22 \text{ nm}$ sehr groß. Abb. III.12 zeigt ein typisches Densitogramm. Die Benutzung eines teilreflektierenden Spiegels (30 %, 50 %) als Auskoppler an Stelle des justierten Fensters (8 % Reflexion) am Ende der Laserkammer brachte keine Verbesserung.

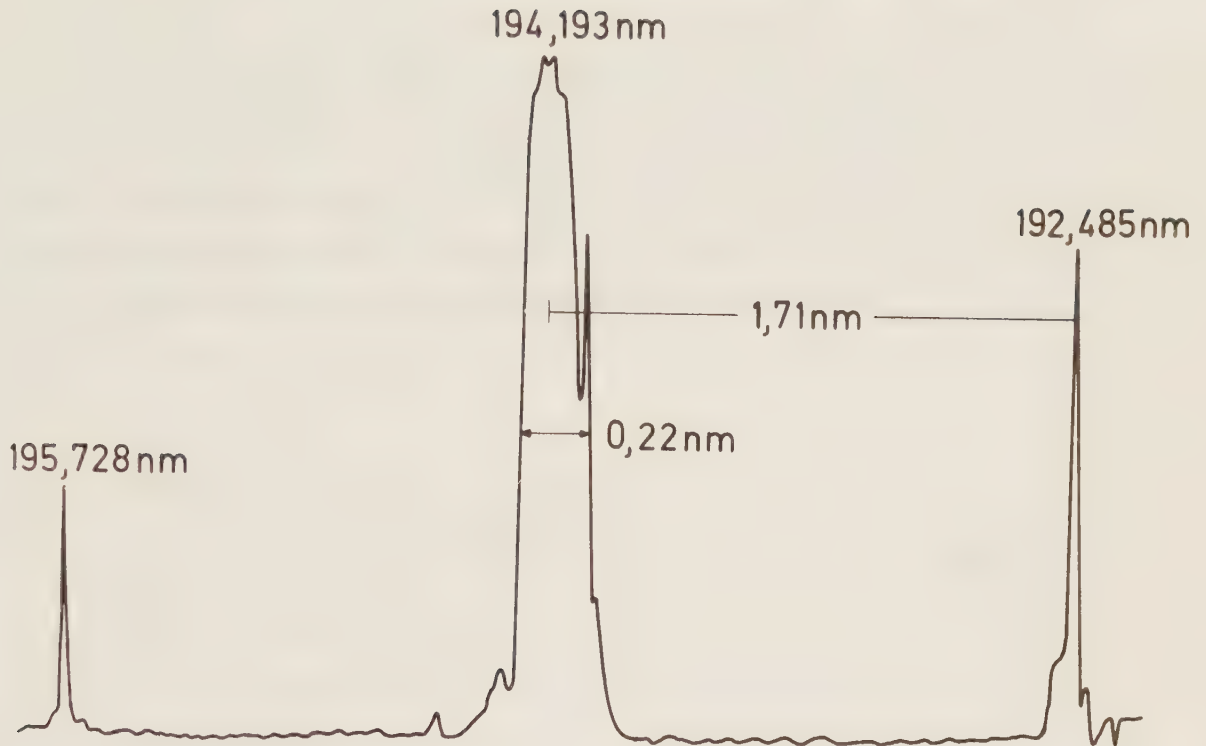


Abb. III.12: Signal des mit zwei Prismen abgestimmten ArF-Lasers

Später stand ein kommerzieller Edelgashalogenidlaser EMG-102 der Fa. LAMDA PHYSIK, Göttingen zur Verfügung, so daß an diesem Gerät noch einmal die Abstimmung der ArF-Laserstrahlung probiert wurde. Mit zwei CaF_2 -Fenstern, wovon eines als Auskoppler diente und einem Al-Spiegel wurden bis zu 150 mJ/Puls als Ausgangsenergie erzielt. Der aufgrund der Entladungsgeometrie rechteckförmige Strahl liegt bei diesem Laser horizontal, im Gegenteil zur Situation bei dem selbstgebauten Laser. Dies bedingte, daß nun die Abstimm-Methode des Gitters in streifendem Einfall angewandt wurde /45,47/. Der Aufbau ähnelt der Darstellung in Abb. III.7.

Fenster (1) übernimmt mit ca. 8 % Eigenreflexion die Funktion des Auskopplers, Fenster (2) ist dejustiert. Das Gitter (4) mit 1200 L./mm und "Blaze"-Wellenlänge 200 nm in 1. Ordnung wird so justiert, daß der Laserstrahl nahezu die gesamte Fläche ausfüllt.

a) Der 100 %-Spiegel (3) reflektiert das Licht 1. Ordnung über das Gitter in die Laserkammer zurück. Die Ausgangsenergie beträgt jetzt noch 5...15 mJ/Puls. Wurde als Auskoppler (5) ein 50 %-Spiegel verwendet und das Fenster (1) dejustiert, um ein Selbstanschwingen über dessen Reflexion zu vermeiden, so ging nur die Ausgangsenergie/Puls zurück. Die Linienbreite konnte damit nicht verbessert werden.

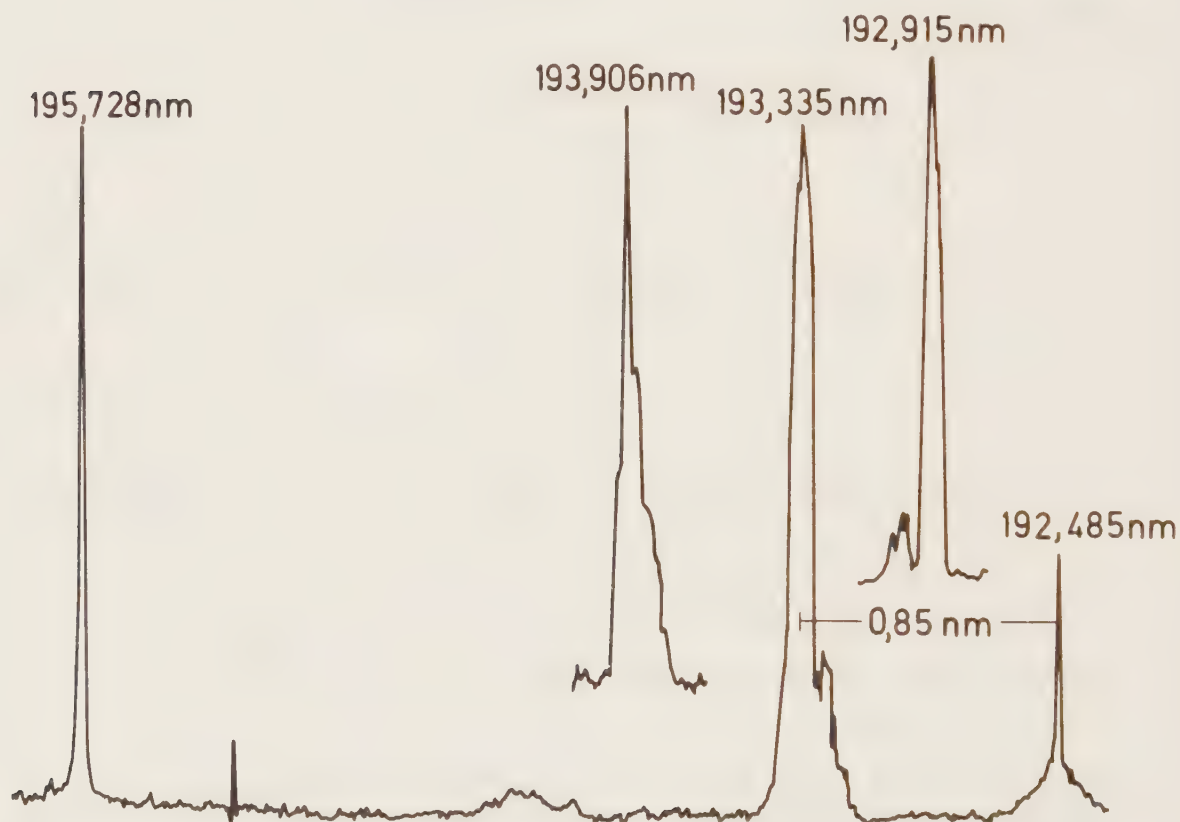


Abb. III.13: Pulse des mit einem Gitter (in streifendem Einfall) abgestimmten ArF-Lasers

Abb. III.13 zeigt drei Signale des abgestimmten ArF-Lasers bei unterschiedlichen Stellungen des 100 %-Spiegels (3). Zur Kalibrierung wurden eine Zn- und eine Cd-Linie verwendet, die in 5. Ordnung bei 192,485 und 195,728 nm auftreten. (Wie alle anderen Wellenlängen sind auch diese Werte bereits für Vakuum korrigiert worden.) Die Emission des abgestimmten Lasers liegt nach diesen Abbildungen bei 192,915 nm, 193,335 nm und 193,906 nm. Dabei legen der erste und der dritte Wert den Wellenlängenbereich fest, innerhalb dessen der Laser unter den Bedingungen der Abstimmung noch schwingt (mit geringer Energie). Der zweite Wert liegt in der Nähe der Frequenz des unabgestimmten ArF-Lasers etwa in der Mitte zwischen den beiden Grenzwerten. Der Abstimmungsbereich umfaßt also nahezu 1,0 nm, die spektrale Linienbreite liegt bei 0,06 nm.

b) Zwischen die Laserkammer und die Fenster wurden an den Stellen (6) und (7) Blenden aus Al eingesetzt, die nur Licht über eine Fläche von $5 \times 20 \text{ mm}^2$ durchließen. So sollten Lichteinstreuungen, die den Laser während des Pumpvorganges zum Anschwingen auf der Mittenfrequenz bringen könnten, vermieden werden. Trotzdem verbesserte sich auch mit dieser Änderung die Linienbreite nicht.

c) Nun wurde der 100 %-Spiegel (3) in eine Position gebracht, daß er die 2. Ordnung des Gitters in sich zurückreflektierte. Mit dieser Anordnung ergaben sich maximal nur noch 5 mJ/Puls Ausgangsenergie. Die Laserlinien wurden nicht spektral enger.

d) Schließlich wurde das Gitter (4) noch in Littrow-Anordnung gebracht, aber in diesem Fall erschien die Emission auf dem Film bereits so breit, daß sich ein Densitogramm erübrigte.

Zusammenfassend muß festgestellt werden, daß es mit der Anordnung eines Gitters (1200 L./mm) in streifendem Einfall zwar gelang, die Linienbreite des ArF-Lasers von ca. 0,85 nm auf 0,06 nm zu reduzieren und die Wellenlänge bis zu ca. 192,92 nm zu verschieben. Bei dieser Frequenz ist aber die Laserenergie bereits verschwindend klein, und weder die spektrale Linienbreite noch die Abstimmung des ArF-Lasers konnten auf diese Weise so verbessert werden, daß eine Anregung von CO in den $(a^3\Pi)_{v'=2}$ -Zustand möglich erscheint.

III.8. Bestrahlung von CO in der gasförmigen und flüssigen Phase

a) Da es nicht gelungen war, den ArF-Laser bei genügender Ausgangsenergie in den kurzwelligen Wellenlängenbereich abzustimmen, wurde eine gasförmige CO-Probe von 100 Torr versuchsweise mit dem unabgestimmten Laser (193,3 nm) bestrahlt. Die Glaszelle war mit 4 Suprasilfenstern versehen, jeweils 2 senkrecht zueinander.

Senkrecht zum Laserstrahl wurde mit einem 0,6 m Monochromator der Fa. JOBIN-YVON (Gitter 2400 L./mm; "Blaze-Wellenlänge" in 1. Ordnung: 250 nm) und einem Photoelektronenvervielfacher EMI 9816 QGB Fluoreszenz beobachtet. Die Signale des Photoelektronenvervielfachers wurden auf einem TEKTRONIX-Oszillographen verfolgt (bis 0,5 mV Empfindlichkeit/1 MHz Bandbreite).

Im wesentlichen war nur gestreutes Laserlicht zu beobachten. Das Gas zeigte auch keinerlei Absorption.

b) Mit dem unabgestimmten ArF-Laser sollte es laut Abb. III.6 möglich sein, flüssiges CO anzuregen. In einem Versuchsaufbau nach Abb. III.5 (analog Buschmann und Groth /35/) wurden flüssige CO/Ar-Mischungen bei **ca.** 77 K bestrahlt.

Nachdem die Quarzküvette und der Mantel des Dewargefäßes evakuiert waren, wurde dieses mit flüssigem N₂ befüllt. Dann war es möglich, Ar und CO einzukondensieren. Diese Mischungen wurden aber regelmäßig fest, wenn das Ventil zur Ar/CO-Flasche geschlossen wurde und der Dampfdruck unter etwa 300 Torr absank. Durch Daraufpressen von He bis zu einem Gesamtdruck von 500...700 Torr konnten die Mischungen flüssig gehalten werden und zeigten keine Siedeerscheinungen.

Das Dewargefäß trug vier CaF₂-Fenster mit 25 mm Durchmesser, jeweils um 90° versetzt. Senkrecht zum Laserstrahl, dessen Absorption mit GEN-TEC-Energiemetern (ED-500) gemessen werden konnte, wurde mit der gleichen Monochromator-Photoelektronenvervielfacher-Anordnung wie in (a) Fluoreszenz beobachtet.

Bei jedem Laserpuls, der die Küvette mit flüssigem Ar/CO traf, siedete die Mischung kurz. Höchstwahrscheinlich wurde die knapp unter dem Siedepunkt gehaltene Mischung durch die Fensterabsorption lokal überhitzt. Bei reinem CO konnte außer Laserstreulicht überhaupt keine Fluoreszenz registriert werden.

Eine CO/Ar-Mischung, die ca. 37 % des einfallenden Lichtes absorbierte, zeigte nur ein intensives Fluoreszenzsignal bei 201,5 nm, aber kein Signal der Cameron-Banden. Diese Fluoreszenz hatte eine ähnliche Halbwertsbreite wie der Laserpuls und erschien zu gleicher Zeit wie dieser, konnte jedoch von etwaigem Streulicht unterschieden werden. Die Ramanverschiebung beim CO beträgt 2145 cm^{-1} /3/, und die 1. Stokes-Linie sollte bei 201,7 nm erscheinen. Daher wird die beobachtete Emission der 1. Stokes-Linie des CO zugeordnet.

Diese Ergebnisse bestätigen die bereits von Buschmann und Groth /36/ getroffene Feststellung, daß $\text{CO}^*(a^3\pi)$ in der flüssigen Phase ohne Reaktionspartner gelöscht wird. Daß die 1. Stokes-Linie in Emission gesehen wurde, kann in Übereinstimmung mit Donovan und Husain /25/ bedeuten, daß das $(a^3\pi)_{v'=2}$ -Niveau tatsächlich kurzzeitig als Zwischenniveau angeregt wurde. Die Löschung zum $(X^1\Sigma^+)_{v''=n}$ -Zustand mit anschließender extrem schneller Relaxation führte zu einer Besetzung des $(v''=1)$ -Niveaus. Eventuell wäre auch stimulierte Ramanemission in Vorwärtsrichtung zu beobachten gewesen. Da keine Fluoreszenz (Phosphoreszenz) aus den Cameron-Banden gesehen werden konnte und es somit unklar war, ob der $(a^3\pi)_{v'=2}$ -Zustand überhaupt besetzt wurde, wurde auf photochemische Experimente mit zusätzlichen Reaktionspartnern ($\text{C}_2\text{H}_4, \dots$ usw.) verzichtet. Selbst wenn sich an die Anregung des flüssigen CO bei 193,3 nm eine Photochemie angeschlossen hätte, hätte man anzweifeln müssen, ob sie charakteristisch für den metastabilen $a^3\pi$ -Zustand gewesen wäre.

III.9. Ausblick

Zusammenfassend muß festgestellt werden, daß es mit einfacheren Mitteln nicht möglich ist, den (2-0)-Übergang der Cameron-Banden im CO mit einem ArF-Laser anzuregen. Die einzige Möglichkeit, dies zu verwirklichen, d.h. die Laserwellenlänge bei kleiner spektraler Breite (0,0005 nm) in das Gebiet 192,5...192,9 nm zu verschieben, besteht in einer Anordnung nach Goldhar et al. /46/. Man benötigt mindestens 2 Laser, von denen einer als Oszillator, der andere als Verstärker betrieben wird. Die spektrale Einengung muß mit mehreren Fabry-Perot Resonatoren erfolgen. Weitaus günstiger, doch apparativ noch viel aufwendiger, erscheint das Verfahren von Rhodes et al. /54/, sich geeignete UV-Pulse zu beschaffen, die dann in ArF-Lasern weiterverstärkt werden.

Versucht man dagegen, einen gewöhnlichen ArF-Laser mit einer Resonatortlänge von ca. 1 m mit einfachen Mitteln abzustimmen, so kämpft man vor allem gegen das Problem, daß während der normalerweise kurzen Pulsdauern von max. 20 ns der Lichtpuls höchstens drei Resonatordurchgänge zurücklegt. Daher wird der Einfluß dispersiver Medien erheblich geschwächt.

III.10. Literatur

- /1/ W.H.B. Cameron, Phil. Mag. 1, 405 (1926)
- /2/ S.C. Tilford und J.D. Simmons,
J. Phys. Chem. Ref. Data 1, 164 (1972)
- /3/ P.H. Krupenie,
Nat. Stand. Ref. Data Ser., Nat. Bur. Stand. (US) 5 (1966)
- /4/ K.N. Rao, Astrophys. J. 110, 304 (1949)
- /5/ G. Herzberg, "Molecular Spectra and Molecular Structure,
I. Spectra of Diatomic Molecules",
Van Nostrand Reinhold Co., N.Y., 1950, S. 218 ff
- /6/ L. Gerö, G. Herzberg und R. Schmid, Phys. Rev. 52, 467 (1937)
- /7/ R.W. Field, S.G. Tilford, R.A. Howard und J.D. Simmons,
J. Mol. Spectr. 44, 347 (1972)
- /8/ Y. Tanaka, A.S. Jursa und F. Leblanc,
J. Chem. Phys. 26, 862 (1957)
- /9/ T.G. Slanger und G. Black, J. Photochem. 4, 329 (1975)
- /10/ O. Dunn, P. Harteck und S. Dondes,
J. Phys. Chem. 77, 878 (1973)
- /11/ B.A. Thompson, P. Harteck und R.R. Reeves, Jr.,
J. Geophys. Res. 68, 6431 (1963)
- /12/ P. Harteck, R.R. Reeves, Jr. und B.A. Thompson,
Z. Naturforsch. 19a, 2 (1964)
- /13/ T.G. Slanger und G. Black, J. Chem. Phys. 55, 2164 (1971)
- /14/ T.S. Wanchop und H.P. Broida, J. Chem. Phys. 56, 330 (1972)
- /15/ G.M. Lawrence, Chem. Phys. Lett. 9, 575 (1971);
J. Chem. Phys. 56, 3435 (1972)
- /16/ R.A. Young und G.V. Volkenburgh, J. Chem. Phys. 55, 2990
(1971)
- /17/ W.L. Borst und E.C. Zipf, Phys. Rev. A3, 979 (1971)
- /18/ C. Papaliolois, Dissertation, Harvard University (1965)
- /19/ T.C. James, J. Chem. Phys. 55, 4118 (1971);
J. Mol. Phys. 40, 545 (1971)
- /20/ C.E. Johnson und R.S. Van Dyck, Jr.,
J. Chem. Phys. 56, 1506 (1972)
- /21/ C.E. Johnson, J. Chem. Phys. 57, 576 (1980)
- /22/ J. Fournier, H.H. Mohammed, J. Deson, C. Vermeil und
J. Schamps, J. Chem. Phys. 73, 6039 (1980)

- /23/ G.W. Taylor und D.W. Setser, J. Chem. Phys. 58, 4840 (1973)
- /24/ W.G. Clark und D.W. Setser, Chem. Phys. Lett. 33, 71 (1975)
- /25/ R.J. Donovan und D. Husain, Trans. Far. Soc. 63, 2879 (1967)
- /26/ G. Liuti, S. Dondes und P. Harteck,
J. Chem. Phys. 44, 4051 (1966)
- /27/ G. Liuti, S. Dondes und P. Harteck,
J. Chem. Phys. 44, 4052 (1966)
- /28/ A.G. Gaydon, "Dissociation Energies",
Chapman and Hall LTD, London (1953)
- /29/ W. Groth, Z. Phys. Chemie B37, 315 (1937)
- /30/ K. Faltings, W. Groth und P. Harteck,
Z. Phys. Chemie B41, 15 (1938)
- /31/ W. Groth, W. Pessara und H.J. Rommel,
Z. Phys. Chemie, Neue Folge 32, 192 (1962)
- /32/ G.W. Taylor und D.W. Setser,
J. Amer. Chem. Soc. 93, 4930 (1971)
- /33/ A.C. Vikis, Chem. Phys. Lett. 53, 565 (1978);
J. Chem. Phys. 69, 697 und 703 (1978)
- /34/ J. Bokor, J. Zavelovich und C.K. Rhodes,
J. Chem. Phys. 72, 965 (1980)
- /35/ H.W. Buschmann und W. Groth, Ber. Bunsenges. 73, 859 (1969)
- /36/ H.W. Buschmann und W. Groth, Ber. Bunsenges. 72, 1067 (1968)
- /37/ H.W. Buschmann und W. Groth, Z. Naturforsch. 22a, 954 (1967)
- /38/ H.W. Buschmann und W. Groth, Chem. Phys. Lett. 2, 245 (1968)
- /39/ J.P. Briggs und P.G. Clay, Nature 218, 355 (1968)
- /40/ A.R. Anderson, J.V.F. Best und M.J. Willett,
Trans. Far. Soc. 62, 595 (1966)
- /41/ H. Okabe, "Photochemistry of Small Molecules",
J. Wiley and Sons, Inc., N.Y. (1978)
- /42/ J. Goldhar und J.R. Murray, Opt. Lett. 1, 199 (1977)
- /43/ J. Goldhar, J. Dickie, L.P. Bradley und L.D. Pleasance,
Appl. Phys. Lett. 31, 677 (1977)
- /44/ T.R. Loree, K.B. Butterfield und D.L. Barker,
Appl. Phys. Lett. 32, 171 (1978)
- /45/ T.J. McKee, J. Banic, A. Jares und B.P. Stoicheff,
IEEE J. Quant. Electron. QE-15, 332 (1979)

- /46/ J. Goldhar, W.R. Rapoport und J.R. Murray,
IEEE J. Quant. Electron. QE-16, 235 (1980)
- /47/ A.J. Andrews, A.J. Kearsley, M.C. Cower und C.E. Webb,
"Topical Meeting on Excimer Lasers", Sept. 1979,
Charleston, WA6-1
- /48/ H. Pummer, K. Hohla, M. Diegelmann und J.P. Reilly,
Opt. Commun. 28, 104 (1979)
- /49/ M. Ackermann und F. Biaume, J. Mol. Spectr. 35, 73 (1970)
- /50/ T.G. Slinger und G. Black, J. Chem. Phys. 51, 4534 (1969)
- /51/ T.G. Slinger und G. Black, Chem. Phys. Lett. 4, 558 (1970)
- /52/ R.S. Hargrove und J.A. Paisner, "Topical Meeting on Excimer
Lasers", Sept. 1979, Charleston, ThA6-1
- /53/ R.T. Hawkins, H. Egger, J. Bokor und C.K. Rhodes,
Appl. Phys. Lett. 36, 391 (1980)
- /54/ H. Egger, Th. Srinivasan, K. Hohla, C.R. Vidal, H. Pummer
und C.K. Rhodes, zur Veröffentlichung eingereicht

IV. DIE UV-LASERINDUZIERTE AUSTAUSCHREAKTION ZWISCHEN WASSERSTOFF UND DEUTERIUM

IV.1. Einführung

Eine industrielle Anwendung von Lasern wird durch die hohen Kosten pro Laserphoton behindert. Deshalb wurden, wenn man von medizinischen Anwendungen und Materialbearbeitung absieht, Laser vor allem zur Bewältigung von speziellen Aufgaben vorgeschlagen, die sonst auch nur schwierig und kostspielig zu verwirklichen sind.

Ein Beispiel stellt die effiziente Reinigung von Rohstoffen dar, wie die Entfernung von AsH_3 , PH_3 und z.T. B_2H_6 aus SiH_4 /1-3/, das zu hochreinem Si für die Halbleiterindustrie weiterverarbeitet werden soll, oder der photolytische Abbau von H_2S in Synthesegas ($\text{H}_2 + \text{CO}$) /4/, beides mittels ArF-Laserstrahlung.

Als weiteres Beispiel sei die kontrollierte photochemische Abscheidung von Metallfilmen der Dicke 1 μm mit UV-Lasern /5/ genannt und das große Gebiet der Laserisotopentrennung, das jedoch weitgehend von IR-Lasern beherrscht wird. Auch in der Analyse kann der Laser Anwendung finden.

In das Gebiet der präparativen Photochemie ist der Laser bis jetzt kaum eingedrungen, da es hier i.a. nicht gelingt, seine besonderen Eigenschaften auszunutzen. Von wenigen Beispielen abgesehen (Photolyse von Diphenyldiazomethan mit dem KrF-Laser /6/) wurden bei der Anregung mit Lasern oder mit Lampen die gleichen Reaktionswege beschritten und die gleichen Produkte erhalten.

Will man gar photochemische Synthesen in einem größeren Maßstab mit Lasern betreiben, muß man wegen des Kostenproblems für einen Umsatz von $10^2 \dots 10^4$ Molekülen pro Photon sorgen. Diese hohen Quantenausbeuten sind nur zu erreichen, wenn es gelingt, durch die Laseranregung ein Katalysatormolekül zu erzeugen, das eine Kettenreaktion in Gang setzt.

IV.2. Literaturbeispiele für photokatalysierte Reaktionen

Beispiele für derartige photokatalysierte Reaktionen sind die Isomerisierung von cis-2-Buten durch Bestrahlung von COS mit dem KrF-Laser /7/ und die Darstellung von Vinylchlorid, dem Monomeren des PVC, aus 1,2-Dichloräthan durch KrF- oder XeCl-Laseranregung /8/.

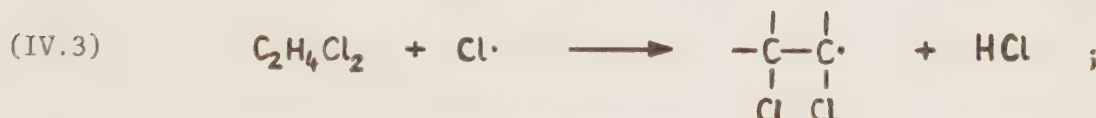
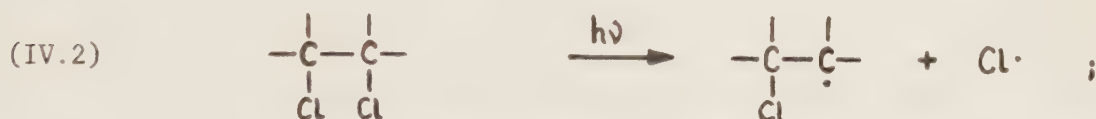
Im ersten Fall werden durch die Photolyse $S(^3P)$ -Atome erzeugt, die mit

cis-2-Buten () zu der katalytischen Spezies  reagieren.

Mit einer Kettenlänge von > 30 erfolgt dann die Reaktion zum trans-2-Buten:



Im zweiten Fall ist der Mechanismus der Kettenreaktion etwas komplizierter:



Der Abbruch erfolgt durch Radikal-Radikal-Rekombination. Die Kettenlänge kann in diesem Fall bis zu 10.000 betragen.

Sicher lassen sich noch ähnliche Beispiele finden.

IV.3. Ziel dieser Untersuchung

Die Idee dieser Arbeit war es, zu untersuchen, inwieweit sich flüchtige Metallverbindungen, d.h. Carbonyle oder Alkyle, etc.... als Photokatalysatoren eignen.

Da in vielen großtechnischen Prozessen Eisen (zusammen mit anderen Stoffen) als heterogener Katalysator eingesetzt wird, galt das Interesse hier besonders dem $\text{Fe}(\text{CO})_5$, das unter Laserbestrahlung Fe-Atome abspalten könnte. Diese Fe-Atome würden sich wahrscheinlich in kürzester Zeit zu größeren Fe-Clustern (von 100...1000 Atomen) zusammenlagern und dann solche Gasphasenreaktionen "homogen" katalysieren, die sonst nur unter extremen Druck- und Temperaturbedingungen ablaufen. Bei einem derartigen Katalysator bestünde auch nicht die Gefahr einer Vergiftung.

Eine Katalyse könnte aber auch auf dem Wege der Komplexbildung erfolgen, indem ein durch die Laserbestrahlung erzeugtes Bruchstück, wie z.B. $\text{Fe}(\text{CO})_{n < 5}$ kurzzeitig zwei zusätzliche Liganden bindet, die dann miteinander abreagieren.

Zur Erprobung dieser Vermutungen in der Praxis wurde die Austauschreaktion $\text{H}_2 + \text{D}_2 = 2 \text{HD}$ gewählt, die eine einfache Aussage ermöglichen sollte.

IV.4. Reaktionen von optisch angeregtem $\text{Fe}(\text{CO})_5$:

Das Verhalten von durch Licht angeregtem $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ist bis heute Gegenstand zahlloser Untersuchungen gewesen, deren Ergebnisse sich teilweise widersprechen. In Abb. VI.1 ist ein Teil des Orbitalschemas von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ dargestellt, das im Grundzustand D_{3h} -Symmetrie besitzt.

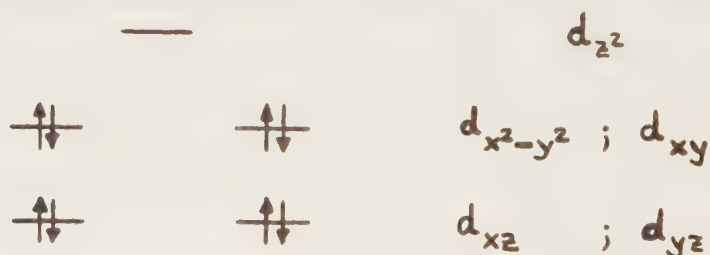


Abb. IV.1: d-Orbitale des $\text{Fe}(\text{CO})_5$ im Grundzustand mit Elektronenbesetzung, nach Lit. /9/

Das erste Absorptionsmaximum /10/ wurde als ($d_{xy}, d_{x^2-y^2} \longrightarrow d_{z^2}$)-Übergang identifiziert. Bei höherer Energie finden wahrscheinlich (Metall $\longrightarrow \pi^*-\text{CO}$)-"Charge-Transfer"-Übergänge in antibindende CO-Niveaus statt /9/.

Im folgenden wird das Verhalten des $\text{Fe}(\text{CO})_5^*$ von drei verschiedenen Gesichtspunkten aus beschrieben: Fluoreszenz, Fragmentierung und chemische Reaktion. Bei den ersten beiden Punkten wurde mit eher physikalischen Methoden beobachtet und die weitere Reaktion der Fragmente nicht verfolgt.

IV.4.a) Fluoreszenzemission von $\text{Fe}(\text{CO})_5^*$

In den letzten Jahren erschienen mehrere Veröffentlichungen, die sich mit der Anregung von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ durch Laserstrahlung befaßten /11-14/.

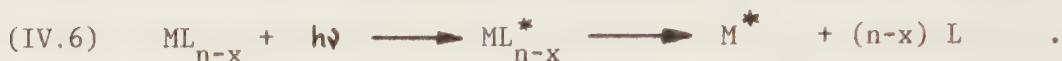
Trainor und Mani /11/ begannen diese Entwicklung, indem sie aus $\text{Fe}(\text{CO})_5$ durch Blitzlichtanregung/elektrische Entladung Fe-Atome erzeugten, die sie 300 ps später mit einem fokussierten KrF-Laserpuls bestrahlten. Sie beobachteten daraufhin stimulierte Emission von Fe-Atomübergängen bei 300-304 nm.

Regt man $\text{Fe}(\text{CO})_5$ in der Gasphase direkt mit dem fokussierten KrF-Laser an, so erhält man Laseremission je nach den experimentellen Bedingungen bei 300 nm /14/, 360 nm /12/, 385 nm und 395 nm /12,14/, 540 nm /12/ und 557 nm /12,14/.

Karny et al. konnten nur Fluoreszenz und keine Unterschiede bei der Anregung mit dem fokussierten KrF-Laser im Vergleich zum fokussierten ArF-Laser feststellen. Ebenfalls nur Fluoreszenz, aber unterschiedliche Wellenlängen beobachteten Krasinski, Bauer und Kompa /14/ mit nicht fokussierten KrF- und ArF-Lasern.

Bei der Anregung von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ -Mischungen mit Edelgasen (Ar, Kr, Xe) durch 600 keV-Elektronen erhält man auch nur Fluoreszenz, keine Lasertätigkeit /15/. Regt man $\text{Fe}(\text{CO})_5$ durch Stoß mit He^* , Ne^* , Ar^* , usw. in einer Glimmentladung an /18/, erhält man Fluoreszenzlinien von 200 bis 500 nm.

Die Erzeugung der Fe^* -Atome wurde von Karny et al. /13/ als 2-Photonensschritt identifiziert. Sie nahmen folgenden Mechanismus einer sequentiellen Anregung an:



Die Autoren der anderen Arbeiten erörtern dieses Problem nicht.

Bei der VUV-Photolyse von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ /16/ mit Ar- und Kr-Lampen im Bereich 11,6-11,8 eV und 10,0-10,6 eV werden Fluoreszenzlinien von 344-395 nm beobachtet. Bestrahlung mit der Xe-Lampe bei 8,4 eV bleibt ohne jeglichen Effekt. Im Gegensatz zur Multiphotonendissoziation bei der Anregung mit Exciplex-Lasern wird hier elektronisch angeregtes $\text{Fe}(\text{CO})_5^*$ in einer 1-Photonenabsorption erzeugt, das seine 5 Liganden auch in einem Schritt abgibt:



Interessant ist noch, daß bei der VUV-Anregung von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ bei tiefen Temperaturen in Edelgasmatrizen /17/ das CO-Cameron-Bandensystem emittiert (siehe Teil III dieser Arbeit).

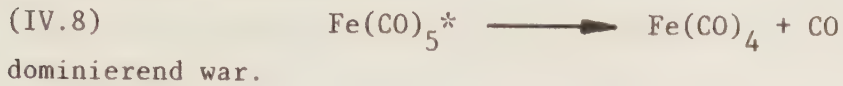
Alle in diesem Abschnitt beschriebenen Arbeiten haben als Ergebnis die Erzeugung elektronisch angeregter Fe-Atome gemeinsam.

IV.4.b) Fragmentierung nach der Anregung von $\text{Fe}(\text{CO})_5$:

Die meisten hier aufgeführten Arbeiten wurden von physikalischen Fragestellungen ausgehend durchgeführt und lieferten Ionen als Fragmente /19-21/, während chemisch ausgerichtete Experimente auf neutrale $\text{Fe}(\text{CO})_{n \leq 5}$ -Bruchstücke hinweisen /22,23/.

In einer Molekularstrahlapparatur wurde $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Cr}(\text{CO})_6$ und $\text{Mo}(\text{CO})_6$ mit einem frequenzverdoppelten Farbstofflaser bei 280 nm angeregt /19/ und bei $3 \times 10^5 \text{ W/cm}^2$ bereits Multiphotonenionisation beobachtet.

Offensichtlich wurden 4 Photonen absorbiert, und das M^+ -Ion war meist vorherrschend. Es erfolgte auch Fragmentierung in neutrale Bruchstücke, wobei die Reaktion



Messungen an Cr(CO)_6 bei 473,3 nm /20/ bestätigten im wesentlichen diese Ergebnisse. Hier fand man einen 7-Photonenprozess, wobei die ersten 4 Photonen wahrscheinlich die Abspaltung der CO-Liganden bewirken und die restlichen 3 Photonen die Ionisierung der Cr-Atome.

Bei ca. 300 nm bestrahltes Fe(CO)_5 zeigte 2-Photonenabsorption mit Fe-Atomabsorptionslinien /21/. Wieder war das Fe^+ -Ion vorherrschend, d.h. Fe(CO)_n^+ -Ionen wurden nicht detektiert. Möglicherweise werden in einem ersten Schritt Metall-Atome gebildet, die durch weitere Absorption sehr rasch ionisiert werden.

Im Gegensatz dazu stehen die Ergebnisse von Yardley et al. /22, 23/, die die primär gebildeten Bruchstücke bei der Photodissoziation von Fe(CO)_5 in der Gasphase mit einer chemischen Abfangmethode bestimmen. In Gegenwart eines Überschusses (i.a. 1000:1) von PF_3 bestrahlten sie Fe(CO)_5 mit unfokussierten Lasern bei 352, 248 und 193 nm und bestimmten die relativen Quantenausbeuten der Substitutionsprodukte $\text{Fe(CO)}_{5-n}(\text{PF}_3)_n$, $n = 1 \dots 4$. Bei Leistungsdichten bis zu $2 \times 10^6 \text{ W/cm}^2$ erfolgte nur 1-Photonenabsorption und keine Bildung von Fe-Atomen, weder angeregt noch im Grundzustand. Die Ergebnisse sind in Tab. IV.1 wiedergegeben.

$\lambda_{\text{Anr}} [\text{nm}]$	Lit.	Fe(CO)_4	Fe(CO)_3	Fe(CO)_2	Fe(CO)	Fe
352	/23/	0,31	0,46	0,23	—	—
248	/22/	0,10	0,35	0,55	—	—
193	/23/	0,09	0,09	0,81	0,012	—

Tab IV.1: Relative Quantenausbeuten der verschiedenen Fragmente von Fe(CO)_5^* nach Lit. /22,23/ in Abhängigkeit der Anregungswellenlänge λ_{Anr} .

(Konzentrationsverhältnis $[\text{PF}_3] : [\text{Fe(CO)}_5] = 1000:1$)

Verschiedene Modellrechnungen legen den Schluß nahe, daß die Dissoziation des $\text{Fe}(\text{CO})_5^*$ stufenweise erfolgt, etwa nach Reaktion



Dabei speichert jedes Fragment $\text{Fe}(\text{CO})_{m-1}^{**}$ einen relativ hohen Anteil der Anregungsenergie in Form von elektronischer oder vibratorischer innerer Energie. Im $\text{Fe}(\text{CO})_4^{**}$ scheinen 65 % der Laserenergie /23/ enthalten zu sein. Je nach der Höhe der Anregungsenergie kann das $\text{Fe}(\text{CO})_2^{**}$ -Fragment noch dissoziiert werden oder nicht.

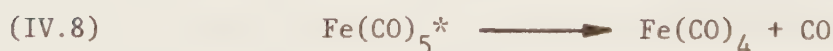
Einen möglichen Grund für die Bildung angeregter Fe-Atome bei Anwendung fokussierter Laser /12,14/ sehen die Autoren /22/ in der Reaktion



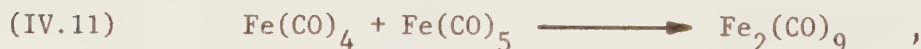
die bei Leistungsdichten $2 \times 10^6 \text{ W/cm}^2$ einsetzen soll. In diesem Gebiet wird der beobachtete 1-Photonenübergang im $\text{Fe}(\text{CO})_5$ gesättigt.

IV.4.c) Chemische Reaktionen von angeregtem $\text{Fe}(\text{CO})_5$

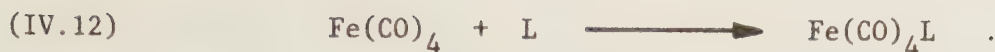
Im letzten Abschnitt (b) wurden bereits chemische Reaktionen des $\text{Fe}(\text{CO})_5$ in der Gasphase angeschnitten. Die klassische Photochemie des $\text{Fe}(\text{CO})_5$ spielt sich dagegen in der flüssigen Phase ab. Gewöhnlich wird die bereits genannte Reaktion



mit einer Quantenausbeute von 1,0 als Primärschritt angesehen /9,24/. In reinem $\text{Fe}(\text{CO})_5$ folgt dann stets

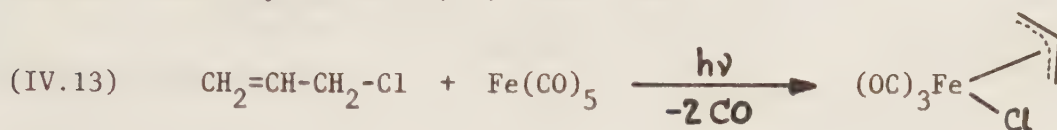


woran sich noch eine thermische Reaktion zum dreikernigen $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}^-$ Komplex anschließt. In Gegenwart nucleophiler Liganden L, wie CO /25,26/, PF_3 /27-29/, $\text{CF}_2=\text{CFCI}$ /30/, $\text{CH}_2=\text{CH-CN}$ /31/ erfolgt Addition nach



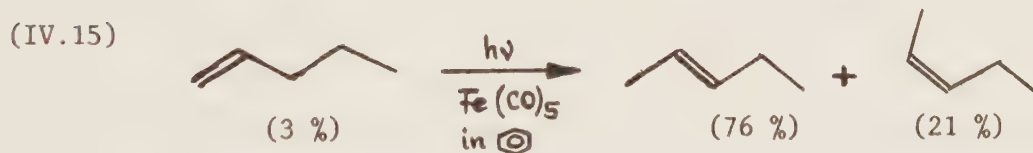
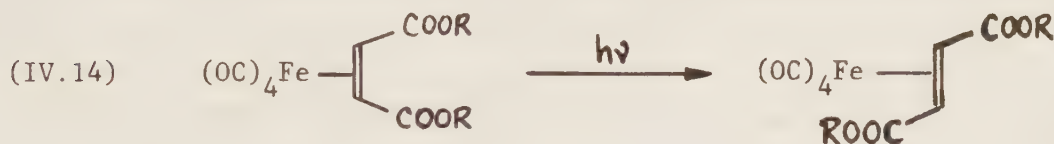
Beobachtet man Mehrfachsubstitution des Fe(CO)_5 , wie z.B. für $\text{L} = \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ /32/, wo der Komplex $\text{Fe(CO)}_3\text{L}_2$ gebildet wird, so wird dies durch sekundäre Photolyse des $\text{Fe(CO)}_4\text{L}$ erklärt.

Im Falle des Allylchlorids /33/ erhält man:



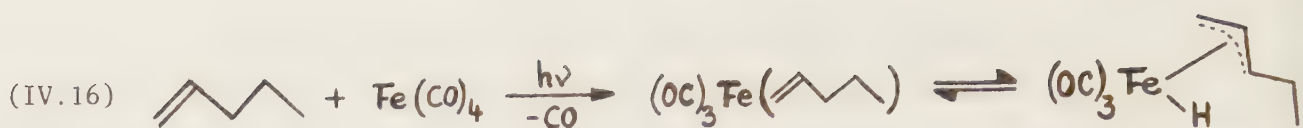
Nach den Ergebnissen /22,23/ des vorigen Abschnitts (b), könnten Fe(CO)_3 -Fragmente auch direkt photolytisch entstehen. Es ist aber zu bedenken, daß die Fragmentierung von angeregten Bruchstücken in der flüssigen Phase wegen der hier möglichen schnellen Relaxation sicher weitgehend unterdrückt ist.

Schließlich gelingt es, photolytisch Reaktionen der Liganden untereinander auszulösen, z.B. Isomerisierungen /34,24/

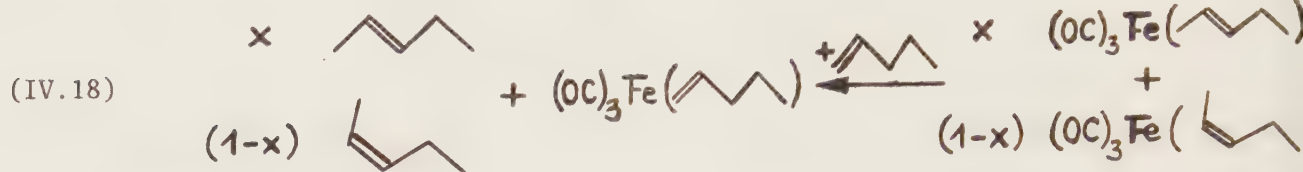


Bei der Reaktion (IV.15) betrug die Quantenausbeute in reinem 1-Penten 429 (!).

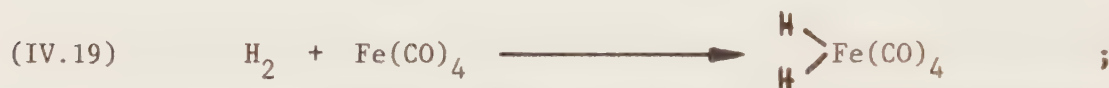
Auch hier wurde angenommen, daß durch sekundäre Photolyse intermediär das katalytisch aktive Fe(CO)_3 -Fragment /24,35/ entsteht, während Fe(CO)_4 keine katalytischen Eigenschaften zu haben scheint:



(IV.17)



Ein weiteres Beispiel stellt die photokatalytische Hydrierung von Alkenen - mit Quantenausbeuten um 1000 - in Gegenwart von 1 atm H_2 dar /24,35/. Ausgehend von $\text{Fe}(\text{CO})_4$ (Reaktion IV.8) lautet der Mechanismus:



(Das Eisenhydridotetracarbonyl $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ ist isolierbar /36/, hat aber selbst keine katalytischen Eigenschaften.)



(IV.21)



Daß die Katalyse über $\text{Fe}(\text{CO})_3$ abläuft, wurde durch chemisches Abfangen bestätigt. Die Labilität der $\text{Fe}(\text{CO})_3\text{L}_2$ -Komplexe /35,38/ bezüglich Substitution stellt wahrscheinlich die Grundlage der hohen Quantenausbeuten dar, da $\text{Fe}(\text{CO})_3$ sicher nicht unabhängig existiert.

Auch $\text{M}(\text{CO})_6$ -Verbindungen mit $\text{M} = \text{W}, \text{Cr}, \text{Mo}$ /35/ und $\text{H}_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}$ /37/ können unter UV-Bestrahlung katalytisch wirksame Spezies erzeugen.

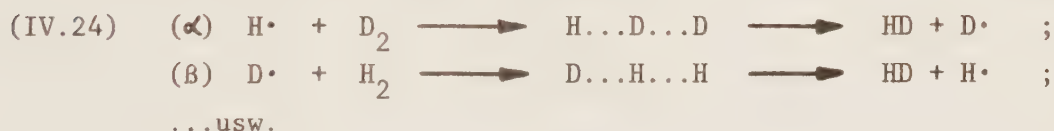
Zusammenfassend muß festgestellt werden, daß Metallcarbonyle ein hohes Potential für die Katalyse chemischer Reaktionen unter Lichteinwirkung in der flüssigen sowie in der Gasphase besitzen. Zukünftig werden sich sicher noch viele Reaktionen finden lassen, die auf diese Weise - eventuell sogar unter Anwendung von Lasern - bequemer als bisher durchzuführen sind.

IV.5. Die Austauschreaktion von H_2 mit D_2 zu HD

Die thermisch induzierte homogene Gasphasenreaktion von H_2 und D_2 könnte als Vierzentren-Metathese beschrieben werden und wurde in der Tat bis vor kurzem in einem großen Teil der Literatur /39,42-48/ als Musterbeispiel dafür angesehen:



Bei dieser Klassifizierung ist jedoch Vorsicht geboten, da bei Anwesenheit von H oder D-Atomen sofort ein Radikalketten-Mechanismus über 3-Zentren-Komplexe abläuft, etwa:



Die zu überwindenden Aktivierungsenergien im Falle der echten bimolekularen Reaktion (IV.20) über einen Vierzentrenkomplex liegen i.a. weit höher (≥ 100 kcal/mol) als die im Falle der Radikalreaktion (5-10 kcal/mol) (IV.24). Im Experiment ist es oft schwierig, zwischen einem Mechanismus über echte 4-Zentren-Komplexe und einer 3-Zentren-Reaktion mit vorgelagerter Dissoziation zu unterscheiden. Ein klassisches Beispiel hierfür stellt die Reaktion



dar. Nachdem Bodenstein /40/ die Kinetik als bimolekular interpretiert hatte, wurde diese Reaktion über 50 Jahre lang als Prototyp einer echten Vierzentrenreaktion angesehen, bis Sullivan /41/ im Jahre 1967 endgültig zeigen konnte, daß auch diese Reaktion über Radikale abläuft.

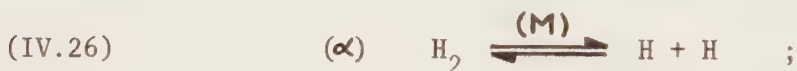
Die zahlreichen experimentellen Untersuchungen zur H_2/D_2 -Reaktion weisen auch in verschiedene Richtungen und ergeben kein klares Bild. Besonders mangelhaft ist die Übereinstimmung mit Modellrechnungen.

Die bisher veröffentlichten Experimente lassen sich grob in 3 Klassen einteilen, je nach Art der Anregung des Gasgemisches durch

- a) kontinuierliche Heizung in einem statischen System;
- b) rasche Heizung (in 10^{-8} s) in einem Stoßwellenrohr (bis 3000 K);
- c) monochromatische Anregung spezifischer Schwingungsniveaus.

S.H. Bauer und Mitarbeiter haben vor allem die Methoden (b) /42-46/ und (c) /47/ ausgearbeitet, um die Existenz der 4-Zentren-Reaktion nachzuweisen. Bei diesen beiden Methoden werden die Wände nicht mit aufgeheizt und daher sollte die Dissoziation in Atome sehr gering sein.

a) In einem kontinuierlich geheizten statischen System werden die Zellwände vergleichbar heiß wie die Gasmischung selbst, so daß man in der Regel nur einen 3-Zentren-Mechanismus beobachtet mit einem durch die Wand (M) katalysierten vorgelagerten Dissoziationsgleichgewicht:



und anschließend (II.20 α, β).

Autoren, die unter solchen experimentellen Bedingungen gearbeitet haben /49-51/ neigen dazu, den 4-Zentren-Mechanismus völlig auszuschließen.

Bei einem in neuerer Zeit durchgeführten Experiment /50/ wurde im Temperaturintervall

$$904 \dots 1220 \text{ K:} \quad E_A = 63,2 \pm 0,7 \text{ kcal/mol}$$

als Aktivierungsenergie bei einer Gesamtreaktionsordnung von 1,5 gefunden. Zugesehtes Ar blieb ohne Effekt, Spuren von O_2 erhöhten die Reaktionsgeschwindigkeiten. Für die Pyrolyse von HD wurde gemessen /51/:

$$833...1018 \text{ K:} \quad E_A = 55,8 \pm 2,4 \text{ kcal/mol} \quad ,$$

auch bei einer Gesamtreaktionsordnung von 1,5.

b) Die Stoßrohrexperimente scheinen eindeutig für die Existenz eines direkten bimolekularen Mechanismus (über einen Vierzentrenkomplex) zu sprechen, der aber bei Vorhandensein von Verunreinigungen (und damit von H-Atomen) von dem 3-Zentren-Mechanismus überdeckt wird.

Die Untersuchungen der Reaktion (IV.23) in der Hin- /42-44,46-48/ und in der Rückrichtung /45,47/ ergeben in Temperaturbereichen von 1000 bis 3000 K recht gut übereinstimmend Aktivierungsenergien zwischen 36 und 42 kcal/mol. Die Gesamt-Reaktionsordnung beträgt 2,0, aber das als Trägergas zugesetzte Argon hat einen deutlichen Einfluß auf die Kinetik, ebenso wie eventuelle Kohlenwasserstoffverunreinigungen /45,46/, die schon im 100 ppm-Bereich /45,48/ hohe H-Atom-Konzentrationen erzeugen.

Bemerkenswert erscheint die Arbeit von Lifshitz und Frenklach /48/, in der zum ersten Mal der prozentuale Anteil der Radikalreaktion an der Gesamtreaktion $H_2 + D_2 = 2HD$ im Stoßrohr quantitativ bestimmt wurde. Die Autoren korrigierten die Gesamtmenge des gebildeten HD, indem sie über transiente Absorption der Lyman- α -Linie (121,57 nm) die effektive Konzentration an H-Atomen berechneten.

Unterhalb von 1150 K fand zwischen sauberen Reaktanden H_2 und D_2 überhaupt keine Reaktion statt. Dies änderte sich schlagartig, als nur 100 ppm C_3H_8 zugegeben wurden. Das Propan wirkte unter diesen experimentellen Bedingungen als ausgezeichnete H-Atom-Quelle und leitete damit einen 3-Zentren-Mechanismus ein. Im Bereich von 1250 bis 1500 K müssen aber ca. 60 % des Produktes HD über einen echten bimolekularen Prozeß entstanden sein ($E_A = 38 \pm 5 \text{ kcal/mol}$).

Der Mechanismus wird im allgemeinen /42,45-47/ über schwingungsmäßig angeregte Moleküle formuliert: (Es besteht Einigkeit darüber, daß die Reaktanden im Grundzustand keinen 4-Zentren-Komplex bilden können!)



Für H_2 muß $v = 3$ und für D_2 muß $w = 4$ gelten /42/, damit die gemessenen Energieschwellen von ca. 40 kcal/mol überschritten werden.

c) Um die Probleme mit Verunreinigungen, die ihrerseits H-Atome erzeugen, gänzlich zu vermeiden, beschrieben 1973 Bauer et al. /52/ einen neuen Weg. Sie erzeugten in jeweils einer Komponente des H_2/D_2 -Gemisches eine hohe Besetzung des ($v = 1$)-Niveaus durch Pumpen mittels eines H_2/D_2 -Raman-Lasers. Da bei Stößen gleicher Teilchen die V-V-Wechselwirkung viel wahrscheinlicher ist als der V-T-Energieaustausch, entstehen nach dem Laserpuls Moleküle mit $v > 1$. Diese Zustände werden über die Anharmonizität von H_2 bzw. D_2 noch gepumpt.

Die Reaktion folgt dann einem 4-Zentren-Mechanismus:



mit $v' \leq v = 1, 2, 3, \dots$ und $w' \leq w = 0, 1, 2, \dots$

Für verschiedene Anfangsdrucke von H_2 bzw. D_2 , wenn jeweils die Konzentration des anderen Partners konstant gehalten wurde, ergab sich für die Menge an HD ein Maximum. Dieses Verhalten konnte mit einer Modellrechnung semiquantitativ simuliert werden. Ein Nachteil ist, daß man nicht genau angeben kann, welche Moleküle in welchen Schwingungsniveaus reagiert haben.

Kürzlich hat Hermann /53/ die Rückreaktion von HD auf ähnliche Weise untersucht. Mittels cw-"Intracavity"-Farbstofflaser-Anregung besetzte er den ($v = 5$)-Oberton des HD. Die Dichte der angeregten Zustände war gering genug, um V-V-Energieaustausch über Stöße zu verhindern. Im Niveau $v = 5$ haben die HD-Moleküle 47 kcal/mol an Energie aufgenommen und liegen damit über der gemessenen Barriere (ca. 40 kcal/mol). Es wurde keine Reaktion beobachtet! Daraus ergibt sich zwangsläufig die Folgerung, daß entweder die Energiebarriere größer ist als bisher angenommen oder aber beide Reaktionspartner schwingungsmäßig angeregt sein müssen /53/.

Im Zusammenhang mit dieser aus Hermans /53/ Experiment zwangsläufig folgenden Feststellung ist die theoretische Untersuchung des Mechanismus von Poulson /54/ zu sehen. Sie nahm für Translation und Rotation eine Boltzmann-Verteilung an und ließ nur ($V \rightarrow R, T$)-Relaxation, sowie Atom-Austausch zwischen schwingungsmäßig angeregten Molekülen zu. Das Ergebnis der Rechnung stimmt hervorragend mit den Stoßrohr-Messungen überein: Reaktion tritt ein bei einer Aktivierungsenergie von etwa $E_A = 38$ kcal/mol (+ Nullpunktsenergie). Es ist auch hier erforderlich, daß beide Reaktionspartner schwingungsmäßig angeregt sind. So wird der Hauptanteil an HD durch die Reaktion von $D_2^{(3)} + H_2^{(1)}$, $D_2^{(2)} + H_2^{(2)}$ und eventuell $D_2^{(1)} + H_2^{(2)}$ gebildet.

d) Was nun den Vergleich der Experimente mit ab-initio-Berechnungen auf der H_4 -Potentialhyperfläche angeht, so bestehen hier erhebliche Diskrepanzen /39/. Als ein Beispiel sei die Arbeit von Silver und Stevens /55/ genannt. Sie berechneten die energetische Lage zehn verschiedener H_4 -Anordnungen unter Einbezug der Konfigurationswechselwirkung. Um ein 4-Zentren-System zu beschreiben, sind 6 interne, vonein-

ander unabhängige Freiheitsgrade nötig, deren Zahl aber durch Symmetrieelemente reduziert werden kann. Die zitierte Arbeit hatte als Ergebnis, daß für ebene Konfigurationen und für räumliche, die dem Tetraeder ähneln, kein Reaktionsweg möglich ist, dessen Energieschwelle unterhalb der Dissoziationsenergie von H_2 bzw. D_2 liegt! Nur für die kollineare Annäherung, gemäß



wäre eine niedrigere Energie aufzubringen, nämlich ca. 44 kcal/mol. Dies kann aber nicht ein Übergangszustand für die bimolekulare H_2/D_2 -Reaktion sein, da die beiden Endatome der H_4 -Kette dissoziieren und wieder rekombinieren müßten.

Wright /56/ suchte einen Ausweg aus diesem Dilemma und schlug eine termolekulare 6-Zentren-Reaktion vor:



Dixon et al. /57/ berechneten über eine Optimierung des H_6 -Komplexes und durch die Anwendung der Theorie des Übergangszustandes Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion. Die Aktivierungsenergie beträgt ca. 70 kcal/mol und übersteigt den experimentellen Wert beträchtlich. Außerdem stimmt die Reaktionsordnung von 3,0 nicht mit dem gemessenen Wert von 2,0 überein.

Die Theorie ist also nicht in der Lage, die hier präsentierten experimentellen Befunde befriedigend zu deuten.

Nach allerneuesten Informationen, die den Autor dieser Arbeit kurz vor deren Fertigstellung erreichten, muß die homogene bimolekulare Vierzentrenreaktion von H_2 mit D_2 in der Gasphase vollkommen ausgeschlossen werden. Lifshitz und Mitarbeiter /61/ erhielten bei Stoßrohrexperimenten unter extremster Beachtung der Reinheitsanforderungen keinerlei HD-Produktion.

So muß die Frage gestellt werden, ob überhaupt irgendwelche Vierzentrenreaktionen in der Gasphase möglich sind, oder ob man es nicht in jedem Fall mit Dreizentren-Radikalreaktionen zu tun hat. Offenbar reichen bereits Verunreinigungen (und damit Atome) in einem nicht mehr meßbaren Konzentrationsbereich aus, um beträchtliche Mengen an Produkt zu erzeugen.

IV.6. Beschreibung der experimentellen Arbeitstechnik; Analysenverfahren für die $H_2/D_2/HD$ -Gemische

Für die Photolyseexperimente von H_2/D_2 -Gemischen in Gegenwart von $Fe(CO)_5$ wurde eine Glaszelle mit Suprasilfenstern verwendet. Die gewöhnlich verwendeten Partialdrucke lagen im Bereich 1 Torr für $Fe(CO)_5$ und 10...20 Torr für H_2/D_2 . In einer ersten Versuchsreihe (A) wurde bei einem Gesamtdruck von ca. 1,2 atm gearbeitet, indem He als Puffergas zugegeben wurde. In einer zweiten Versuchsreihe wurde kein Puffergas mehr zugegeben, so daß die Gesamtdrucke bei ca. 30 Torr lagen.

Zur Gashandhabung wurde wie bei allen derartigen Experimenten ein völlig fettfreies V2A-Glas-Vakuumsystem benutzt, das bis zu 10^{-6} Torr evakuierbar war.

Der Aufbau und die Funktionsweise des verwendeten KrF-/ArF-Exciplexlasers wurde bereits in Teil II dieser Arbeit beschrieben. Zur Fokussierung diente eine sphärische 20 cm-Quarzlinse. Die Leistungsdichten betrugen für unfokussierte Bestrahlung etwa 5×10^6 W/cm² und bei Fokussierung ca. 5×10^8 W/cm².

Die $H_2/D_2/HD$ -Mischungen wurden mit der Methode der Gaschromatographie bei 77 K analysiert /58/. Die zuverlässigsten Resultate lieferte eine 1 m lange Säule aus V2A-Rohr (Innendurchmesser 4 mm) mit einer Al_2O_3 -Füllung, die gewöhnlich über Nacht bei 250°C ausgeheizt wurde.

Es fand ein Gaschromatograph "Fractovap GH-200" der Fa. CARLO-ERBA Anwendung mit einem sehr empfindlichen He-Ionisationsdetektor (Strahlenquelle: 200 mCi Tritium), der bei ca. 600 V Gleichspannung betrieben wurde. Die Signale wurden über einen Elektrometerverstärker auf einem Schreiber aufgezeichnet. Für die quantitative Auswertung wurden die Peakflächen ausgerechnet.

Die Retentionszeiten für H_2 , HD und D_2 betrugen 9, 12, 18 min., wobei H_2 und HD schmale Peaks, D_2 jedoch einen breiten Peak ergaben. Die Eichung des Analysenverfahrens erfolgte mit H_2/D_2 -Gemischen bekannter Zusammensetzung und durch H_2/D_2 /HD-Gleichgewichtsmischungen, die über einem Fe-Ti-Katalysator bei 400°C erzeugt wurden. Die Probenaufgabe erfolgte mittels einer Gasspritze.

IV.7. Ergebnisse der Bestrahlungen von H_2/D_2 -Gemischen in Gegenwart von $Fe(CO)_5$

IV.7.a) Serie (A): Mit He als Puffergas (Gesamtdruck ca. 1,2 atm)

Eine Probe von 1 Torr $Fe(CO)_5$, je 10 Torr H_2 , D_2 und 900 Torr He zeigte nach intensiver Bestrahlung (ca. 10 J) mit dem ArF-Laser (193 nm), fokussiert wie unfokussiert, und mit dem KrF-Laser (249 nm), unfokussiert, keinerlei Bildung von HD. Allerdings hatte sich jedesmal ein bräunlich-grünlicher, nicht-magnetischer Staub in der Zelle abgesetzt (wahrscheinlich $Fe_2(CO)_9$ / $Fe_3(CO)_{12}$).

In Gemischen, die mit dem fokussierten KrF-Laser bestrahlt wurden, konnte HD nachgewiesen werden. Es wurden gleiche Anfangsdrücke von H_2 und D_2 eingesetzt, der $Fe(CO)_5$ -Partialdruck wurde variiert. Die Zelle wurde solange bestrahlt (ca. 500 Pulse zu je 30 mJ Laserenergie), bis kein $Fe(CO)_5$ mehr in der Gasphase war, d.h. bis die UV-Transmission wieder auf den Vakuumwert anstieg. Auch hier blieb wieder regelmäßig ein bräunlicher, unmagnetischer Staub an den Zellwänden zurück.

Tab. IV.2 zeigt die Versuchsergebnisse, der Grad an gebildetem HD ist nach der Gleichung $H_2 + D_2 = 2 HD$ definiert als:

$$f_{HD} = \frac{[HD]}{2[H_2]} .$$

Man sieht aus Tab. IV.2, daß die gebildete HD-Menge etwa gleich der Menge an verbrauchtem $Fe(CO)_5$ ist.

Nr.	$P_o(H_2)$	$P_o(D_2)$	$P_o(Fe(CO)_5)$	f_{HD}	$P_{\infty}(HD)$
1	10	10	1	0,045	0,9
2	10	10	3	0,180	3,6

Tab. IV.2: Ergebnisse der Versuchsreihe (A): $H_2/D_2/Fe(CO)_5$ -Gemische mit He auf 900 Torr Gesamtdruck eingestellt; Variation des $Fe(CO)_5$ -Druckes; Abstand Brennpunkt-Eintrittsfenster-Innenseite: $d = 5$ cm;
 $P_o(j)$: Anfangsdruck der Komponente j in Torr;
 $P_{\infty}(HD)$: Enddruck des erzeugten Wasserstoffdeuterids in Torr

Es bleibt noch zu sagen, daß eine Dunkelreaktion (bis zu 60 h) in der Zelle nicht meßbar war und bei Bestrahlung von reinen H_2/D_2 -Gemischen in He mit dem fokussierten KrF-Laser, aber ohne $Fe(CO)_5$, kein HD entstand.

IV.7.b) Serie (B): Ohne Puffergas (Gesamtdruck ca. 32 Torr)

Eine zweite Versuchsreihe (B) wurde ohne Puffergas, also bei Gesamtdrucken im 30 Torr-Bereich durchgeführt. Hier wurde jedesmal nach der Bestrahlung ein schwarzes, magnetisches Pulver (wahrscheinlich metallisches Eisen) in der Zelle gefunden. Tab. IV.3 enthält die Versuchsergebnisse.

Nr.	$P_o(H_2)$	$P_o(D_2)$	$P_o(Fe(CO)_5)$	d	f_{HD}	$P_{\infty}(HD)$
1	15	15	1,5	1,5	0,16	4,9
2	15	15	1,5	5,0	0,19	5,7
3	15	15	1,5	7,5	0,06	1,8
4	15	15	1,5	9,5	0,04	1,2

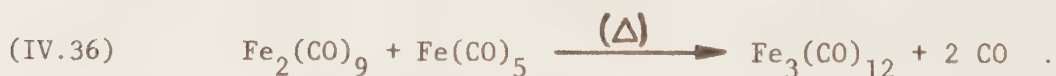
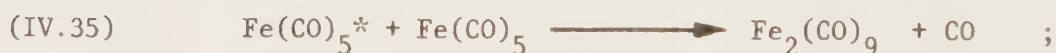
Tab. IV.3: Ergebnisse der Versuchsreihe (B):
 $H_2/D_2/Fe(CO)_5$ -Gemische ohne He; Gesamtdruck 31,5 Torr;
Variation des Brennpunktabstandes von der Innenseite des Eintrittsfensters d in cm;
 $P_o(j)$: Anfangsdruck der Komponente j in Torr;
 $P_{\infty}(HD)$: Enddruck des erzeugten Wasserstoffdeuterids in Torr

Die erreichten HD-Konzentrationen variieren stark, obwohl der $\text{Fe}(\text{CO})_5$ -Anfangsdruck konstant gehalten wurde. Die maximale HD-Menge ist etwa um den Faktor 4 größer als die verwendete $\text{Fe}(\text{CO})_5$ -Menge. Liegt der Brennpunkt etwa 1...5 cm von der Eintrittsfenster-Innenseite entfernt, wird relativ viel HD gebildet. Für größere Abstände sinkt die HD-Ausbeute stark ab. Bei den verwendeten $\text{Fe}(\text{CO})_5$ -Partialdrücken absorbiert diese Verbindung bereits so intensiv, daß kein Licht mehr die Zelle verläßt. Liegt nun der Brennpunkt zu weit (> 5 cm) von der Eintrittsfenster-Innenseite entfernt, ist offenbar die Lichtintensität im Brennpunkt durch Absorption davor zu sehr geschwächt.

IV.8. Diskussion

Durch die Bestrahlung von $\text{H}_2/\text{D}_2/\text{Fe}(\text{CO})_5$ -Gemischen mit dem fokussierten KrF-Laser bei 249 nm konnte eine chemische Reaktion initiiert werden, die zur Bildung von HD führte.

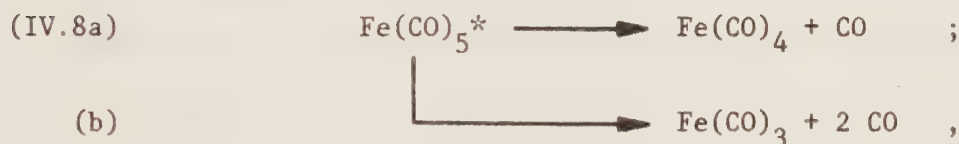
a) Zunächst soll auf die Versuchsreihe A eingegangen werden, wo zusätzlich als Puffergas 1,2 atm He eingesetzt wurden. Diese experimentelle Bedingung schien das Verhalten des elektronisch angeregten $\text{Fe}(\text{CO})_5^*$ -Moleküls drastisch zu beeinflussen. Weder bei fokussierter oder unfokussierter Bestrahlung mit 193 nm, noch bei unfokussierter Bestrahlung mit 249 nm entstand HD. Dennoch wurde hinterher ein fester, braungrüner, nicht-magnetischer Rückstand ($\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$) in der Zelle gefunden. Eine mögliche Erklärung dafür wäre, daß diese höherkernigen Carbonyle nicht durch die schon erwähnten Reaktionen (IV.8) und (IV.12) gebildet würden, sondern, wie in Lit. /60/ besprochen, durch:



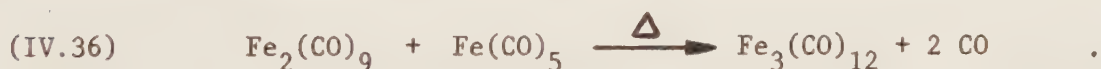
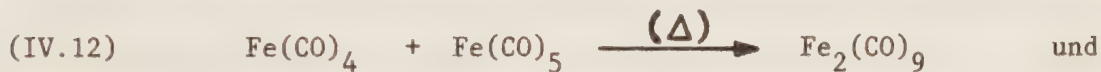
Wegen des hohen Inertgasdruckes wäre also die Fragmentierung von $\text{Fe}(\text{CO})_5^*$ in starkem Maße behindert, im Gegensatz zur Literatur /11-14/, wo bei ähnlicher Anregung sogar Fe-Atome erzeugt wurden.

Hier entstünden die höherkernigen Carbonyle jedoch in einer direkten Reaktion (IV.35), s.a. Lit. /60/. Auch in Lit. /23/ wird die Vermutung geäußert, Drucke über 1 atm könnten die Fragmentierung unterdrücken. Nur der fokussierte KrF-Laser scheint die nötigen Bedingungen zu erfüllen, um $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Fragmente zu erzeugen. Auch Bauer, Krasinski und Kompa /14/ hatten diese Art der Anregung von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ als die effektivste gefunden, wenn auch bei wesentlich kleinerem Druck.

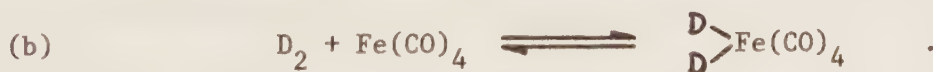
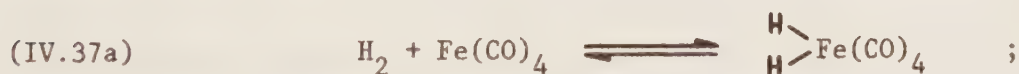
Bei der Anregung mit fokussierter Strahlung von 249 nm kann man also davon ausgehen, daß trotz des hohen He-Drucks eine teilweise Fragmentierung des $\text{Fe}(\text{CO})_5^*$ einsetzt:



gefolgt von den schnellen Löschreaktionen



In Gegenwart von H_2 , D_2 können sich prinzipiell die folgenden Gleichgewichte einstellen:

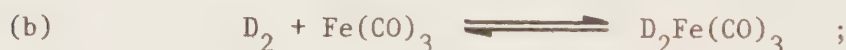


Die Hydridotetracarbonyle sind aber oberhalb von -20°C instabil und zerfallen thermisch, außerdem könnten sie sekundär photolysiert werden.

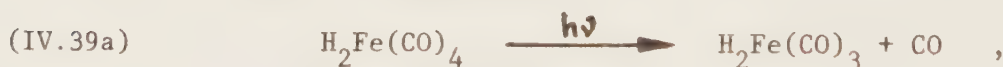
Der beobachtete H/D-Austausch muß irgendwie über H-Fe-CO-Verbindungen ablaufen, da als Rückstand in der Zelle unmagnetisches $\text{Fe}_2(\text{CO})_9 / \text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ gefunden wurde. Wären intermediär Fe-Atome gebildet worden, so wäre

sicher ein schwarzer, magnetischer Staub in der Zelle zurückgeblieben, wie in der Versuchsreihe (B), wo ohne Puffergas bei Drucken im Torr-Bereich gearbeitet wurde. Außerdem wäre es schwierig, sich vorzustellen, wie photolytisch erzeugte Fe-Atome wieder mit dem abdissoziierten CO zurückreagieren sollten. Das bedeutet, die in der Versuchsreihe (A) nicht wirksamen Anregungsarten (ArF-Laser, fokussiert und unfokussiert, KrF-Laser, unfokussiert) hätten bei Versuchsreihe (B) vielleicht zum H/D-Austausch geführt. Dies wurde leider nicht mehr ausprobiert.

Zur Frage, über welche Gruppierung nun der H/D-Austausch abläuft, ergibt sich aus Lit. /24/, daß dies nicht $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ bzw. $\text{D}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ sein können. Diese Verbindungen besitzen selbst keine katalytische Aktivität, weder für die Alken-Isomerisierung, noch für die Hydrierung /23,35/. Zusammen mit der oben erwähnten thermischen Labilität ergeben sich immer mehr Hinweise, auch durch Experimente /38/, für $\text{Fe}(\text{CO})_3$ als katalytisch aktive Einheit (siehe auch Abschnitt IV.4.c). Dieses Bruchstück kann direkt bei der Photolyse (Reaktion (IV.8b)) oder auch durch thermischen/photolytischen Abbau der Hydridotetracarbonyl gebildet werden und könnte folgendermaßen in den Reaktionsablauf eingreifen:



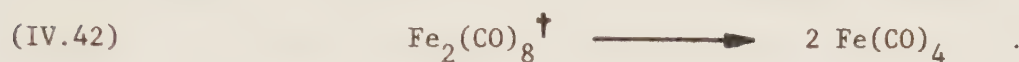
oder auch



Der H/D-Austausch käme dann folgendermaßen zustande:



Die Verbindung HDFe(CO)_3 könnte nun wieder ein H_2 oder D_2 -Molekül aufnehmen, HD abspalten und erneut H/D-Austausch verursachen. Dies wäre eine echte Katalyse, die hier aber nicht beobachtet wurde. Es müssen demzufolge schnelle Löschreaktionen einsetzen, die das Fe(CO)_3 -Molekül seiner Aktivität berauben. Diese Reaktionen führen dann zu den höherkernigen Carbonylen. Auf diese Weise könnte ein Fe(CO)_3 -Molekül nur einmal zur HD-Bildung beitragen. Für Fe(CO)_4 beispielsweise ist die Reaktion (IV.12) mit Fe(CO)_5 etwa 7 mal so schnell als mit PF_3 /22/. Die Löschreaktion könnte so aussehen:

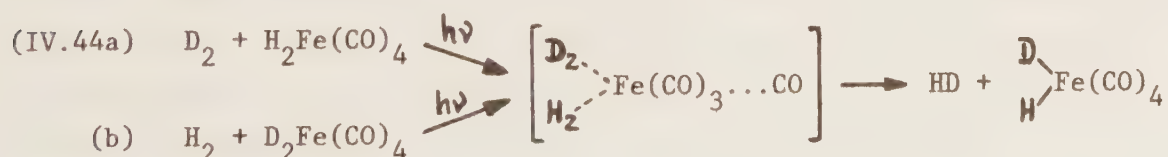


Dabei würde bei Reaktion (IV.41) ein angeregtes Molekül $\text{Fe}_2(\text{CO})_8^\dagger$ entstehen, das in zwei gleiche Teile Fe(CO)_4 dissoziieren könnte /22/. Diese könnten nun wieder H_2/D_2 anlagern, zu $\text{H}_2\text{Fe(CO)}_3/\text{D}_2\text{Fe(CO)}_3$ photolytisiert werden und so wieder zum H/D-Austausch führen. Es wäre aber auch die Löschreaktion



denkbar, die das ursprüngliche Fe(CO)_3 zusammen mit zwei weiteren Fe(CO)_5 -Molekülen der Reaktionsmischung entziehen würde.

Im Experiment wurden etwa gleiche Mengen von erzeugtem HD und verbrauchtem Fe(CO)_5 beobachtet (Tab. IV.2). Dies spricht eher für den Mechanismus (IV.37,39-42) und weniger für Reaktion (IV.43), sonst würden für 2 gebildete HD-Moleküle je 3 Fe(CO)_5 -Moleküle verbraucht. Der H/D-Austausch könnte eventuell auch über eine direkte optische Anregung der Hydrido-tetracarbonyle verlaufen:



Hier müßte im Übergangskomplex die Bindung einer CO-Gruppe stark gelockert werden, sich aber noch nicht ganz vom Restmolekül entfernen. Dann könnte sich möglicherweise noch ein H_2/D_2 -Ligand an das Fe-Atom anlagern, so daß alle Fe-H und Fe-D-Bindungen gleichermaßen gelockert wären. Nun würde HD vom Zentralatom abdissoziieren und in demselben Maße würde sich die Bindung des einen CO-Liganden wieder stabilisieren. Als Löschreaktion wäre wieder die Gleichung

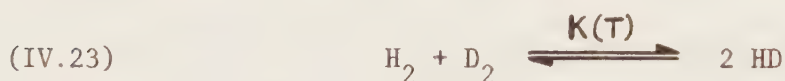


zu berücksichtigen, so daß auch hier pro erzeugtem HD nur 1 Molekül an $Fe(CO)_5$ verbraucht würde.

Gleichgültig, welchen Mechanismus man akzeptiert, eine katalytische Beschleunigung der Rückreaktion



erfolgt sicher auch. Sie sollte aber erst dann an Bedeutung gewinnen, wenn bereits beträchtliche Mengen an HD erzeugt wurden. Zu dieser Frage ist die Lage des thermischen Gleichgewichts wichtig. Für die Reaktion



ist die Gleichgewichtskonstante gegeben /59/ durch:

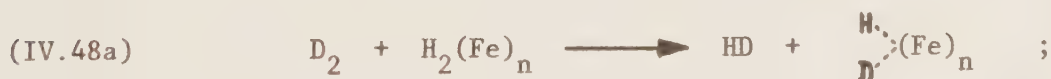
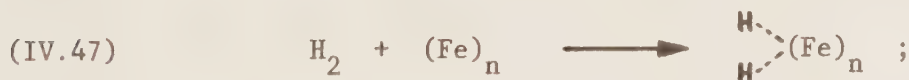
$$K_{23} = \frac{[HD]^2}{[H_2][D_2]} = 11,500 \quad (298 \text{ K})$$

Sie ist kaum temperaturabhängig und beträgt 11,111 bei 700 K. Die Gleichgewichtsverteilung von H_2 , D_2 und HD für ein äquimolares H_2/D_2 -Gemisch bei 298 K ergibt sich für $K_{23} = 11,500$ zu: 18,5 %, 18,5 % und 63,0 %. (Daß sich dieses Gleichgewicht nicht sofort nach dem Mischen einstellt, hängt mit der starken kinetischen Hemmung der Reaktion zusammen.) Die Umsätze in der Tabelle IV.2 sind also noch weit vom Gleichgewichtswert $f_{HD}^0 = 0,630$ entfernt. Die Rückreaktion (IV.45) des HD zu H_2 , D_2 spielt demnach noch kaum eine Rolle.

Zur Erklärung des H/D-Austausches, der infolge der Bestrahlung von $\text{H}_2/\text{D}_2/\text{Fe}(\text{CO})_5$ -Mischungen in 1,2 atm He mit dem fokussierten KrF-Laser stattfindet, wurde ein molekularer Mechanismus vorgeschlagen. Er ist an ähnlichen Beispielen der Literatur orientiert und steht im Einklang mit den beobachteten Phänomenen. Dennoch ist er zur Zeit etwas spekulativ und bedürfte noch weiterer detaillierter Experimente. Es handelt sich bei diesem H/D-Austausch nicht um eine Katalyse, sondern um eine Sensibilisierung der Moleküle H_2 bzw. D_2 durch angeregtes Eisenpentacarbonyl.

b) Für die Versuchsreihe (B), wo bei Gesamtdrucken im 30-Torr-Bereich (ohne He) gearbeitet wurde und metallisches Eisen in der Zelle zurückblieb, muß ein anderer Mechanismus gelten. Es fällt auch auf (Tab. IV.3), daß bei Versuch (1) und (2) wesentlich mehr HD gebildet als $\text{Fe}(\text{CO})_5$ verbraucht wurde, nämlich etwa 3...4 mal so viel.

In diesem Falle muß man die Reaktion als echte Katalyse bezeichnen, wenn auch die Ausbeute an HD pro eingesetztem $\text{Fe}(\text{CO})_5$ nicht sehr hoch ist. Nimmt man an, daß Cluster von Fe-Atomen hier die Aufgabe des Katalysators übernehmen, so könnte man den Mechanismus etwa folgendermaßen formulieren:



...usw.

Im ersten Schritt (IV.7) werden durch eine Multiphotonendissoziation Fe-Atome erzeugt /11-14/, die sich über Reaktion (IV.46) zu Clustern

zusammenlagern. Die Länge der Kettenreaktion (IV.48) hängt nun davon ab, wie schnell im Vergleich zu ihr das Clusterwachstum voranschreitet. Ab einer bestimmten Größe $n_{\max}$ werden die Cluster höchstwahrscheinlich uneffektiv für die Katalyse. Da die betrachtete Kettenlänge nur 3...4 beträgt, muß das Fe-Cluster-Wachstum (IV.46) sehr schnell sein, verglichen mit der Reaktion (IV.48).

Zusammenfassend ist zu sagen, daß die hier beschriebenen, etwas groben Versuche nicht konkurrieren können mit der Präzision der Stoßrohr- oder Schwingungsanregungsexperimente. Dennoch stellen sie eine neue Beobachtung dar, deren genauere Untersuchung lohnenswert erscheint.

Zukünftige Experimente sollten zweckmäßigerweise bei ca. 50...100 mTorr $\text{Fe}(\text{CO})_5$ durchgeführt werden, um noch transmittiertes Licht messen und die Quantenausbeuten bestimmen zu können. Der Inertgaseinfluß und die Wellenlängenabhängigkeit sollten noch einmal überprüft werden, ebenso die Abhängigkeit von H_2 -, D_2 - und $\text{Fe}(\text{CO})_5$ -Anfangsdruck. Die Fragmentierung könnte unter verschiedensten Bedingungen mit PF_3 überprüft werden, z.B. auch in Gegenwart von CO.

IV.9. LITERATUR

- /1/ J.H. Clark und R.G. Anderson, Appl. Phys. Lett. 32, 46 (1978),
US-Patent 4,146,449 (1977)
- /2/ J. Al Sullivan, Los Alamos Scientific Laboratory Report
AP-DO-79:11 (1979)
- /3/ A. Hartford, Jr., E.J. Huber, J.L. Lyman und J.H. Clark,
J. Appl. Phys. 51, 4471 (1980)
- /4/ H.-L. Chen und Ch. Borzileri,
IEEE J. Quant. Electron. QE-16, 1229 (1980)
- /5/ T.F. Deutsch, D.J. Ehrlich und R.M. Osgood, Jr.,
Appl. Phys. Lett. 35, 175 (1979)
- /6/ N. Turro im NSF-Bericht: "Laser Photochemistry and Diagnostics
- Recent Advances and Future Prospects", Juni 1979, S. 12
- /7/ K.M. Leary und J.H. Clark,
Proc. Electro-Optics/Laser '77 Konf., S. 578 (1977)
- /8/ a) J. Wolfrum, M. Kneba und P. Clough, Patent Nr. 2938353.7
b) J. Wolfrum, M. Kneba, P. Clough and M. Schneider,
Patent Nr. 3008848.3
- /9/ M. Wrighton, Chem. Rev. 74, 401 (1974)
- /10/ M. Dartiguenave, Y.D. und H.B. Gray,
Bull. Soc. Chim. Fr. 36, 4223 (1969)
- /11/ D.W. Trainor und S.A. Mani, J. Chem. Phys. 68, 5481 (1978)
- /12/ D.W. Trainor und S.A. Mani, Appl. Phys. Lett. 33, 31 (1978)
- /13/ Z. Karny, R. Naaman und R.N. Zare,
Chem. Phys. Lett. 59, 33 (1978)
- /14/ J. Krasinski, S.H. Bauer und K.L. Kompa,
Opt. Commun. 35, 363 (1980)
- /15/ S.H. Bauer und J. Krasinski, PLF-Bericht 35, Aug. 1980
- /16/ L. Hellner, J. Masanet und C. Vermeil,
Nouveau Journal de Chimie 3, 721 (1979)
- /17/ L. Hellner, J. Fournier, J. Deson und C. Vermeil,
Veröffentlichung geplant
- /18/ D.C. Hartman, W.E. Hollingsworth und J.S. Winn,
J. Chem. Phys. 72, 833 (1980)

- /19/ M.A. Duncan, T.G. Dietz und R.E. Smalley,
Chem. Phys. 44, 415 (1979)
- /20/ G.J. Fisanick, M.B. Robin, T.S. Eichelberger IV und
N. Knebler, "Symposium on Laser Photochemistry in Large
Molecules and Solids", San José, Aug. 1980, S. 36
- /21/ P.C. Engelking, Chem. Phys. Lett. 74, 207 (1980)
- /22/ G. Nathanson, B. Gitlin, A.M. Rosan und J.T. Yardley,
J. Chem. Phys. 74, 361 (1981)
- /23/ J.T. Yardley, B. Gitlin, G. Nathanson und A.M. Rosau,
J. Chem. Phys. 74, 370 (1981)
- /24/ M.A. Schröder und M. Wrighton,
J. Amer. Chem. Soc. 98, 551 (1976)
- /25/ G. Bor, Inorg. Chim. Acta 3, 191 (1969)
- /26/ K. Noack und M. Ruch, J. Organomet. Chem. 17, 309 (1969)
- /27/ R.J. Clark, Inorg. Chem. 3, 1395 (1964)
- /28/ C.A. Udovich, R.J. Clark und H. Haas,
Inorg. Chem. 8, 1066 (1969)
- /29/ R.J. Clark und M.A. Busch, Acc. Chem. Res. 6, 246 (1973)
- /30/ R. Fields, M.M. Germain, R.N. Haszeldine und P.W. Wiggins,
J. Chem. Soc. A 1970, 1964-
- /31/ E.H. Schubert und R.K. Sheline, Inorg. Chem. 5, 1071 (1966)
- /32/ J. Lewis, R.S. Nyholm, S.S. Sandhu und M.H.B. Stiddard,
J. Chem. Soc. 1964, 2825
- /33/ R.F. Heck und C.R. Boss, J. Amer. Chem. Soc. 86, 2580 (1964)
- /34/ G.O. Schenck, E.K. v. Gustorf und M.-J. Jun,
Tetrahedron Lett. 1962, 1059
- /35/ M.S. Wrighton, D.S. Ginley, M.A. Schröder und D.L. Morse,
J. Pure Appl. Chem. 41, 671 (1975)
- /36/ W. Hieber und F. Leutert, Naturwiss. 19, 360 (1931)
- /37/ J.L. Graff und M.S. Wrighton,
J. Amer. Chem. Soc. 102, 2123 (1980)
- /38/ D.H. Gibson, T.-S. Ong und F.G. Khoury,
J. Organomet. Chem. 157, 81 (1978)
- /39/ S.H. Bauer, Ann. Rev. Phys. Chem. 30, 271 (1979)
- /40/ M. Bodenstein, Z. Phys. Chem. 29, 295 (1899)

- /41/ J.H. Sullivan, J. Chem. Phys. 46, 73 (1967)
- /42/ S.H. Bauer und E. Ossa, J. Chem. Phys. 45, 434 (1966)
- /43/ S.H. Bauer und E.L. Resler, Jr., Science 146, 1045 (1964)
- /44/ S.H. Bauer, D. Hilden und P. Jeffers,
J. Phys. Chem. 80, 922 (1976)
- /45/ D. Lewis und S.H. Bauer, J. Amer. Chem. Soc. 90, 5390 (1968)
- /46/ A. Burcat und A. Lifshitz, J. Chem. Phys. 47, 3079 (1967)
- /47/ R.D. Kern und G.G. Nika, J. Phys. Chem. 75, 1615, 2541 (1971)
- /48/ A. Lifshitz und M. Frenklach, J. Chem. Phys. 67, 2803 (1977)
- /49/ A. Farkas und L. Farkas,
Proc. Roy. Soc. London A 152, 124 (1935)
- /50/ G. Pratt und D. Rogers,
J. Chem. Soc. Far. Trans. I 72, 1589 (1976)
- /51/ T. Niki und G.J. Mains, J. Phys. Chem. 76, 3538 (1972)
- /52/ D.M. Lederman, E.L. Resler, Jr., und E.R. Fisher,
Int. J. Chem. Kinet. 5, 93 (1973)
- /53/ J.P. Herman, J. Chem. Phys. 72, 5777 (1980);
J. Chem. Phys. 73, 5908 (1980)
- /54/ L.L. Poulsen, J. Chem. Phys. 53, 1987 (1970)
- /55/ D.M. Silver und R.M. Stevens, J. Chem. Phys. 59, 3378 (1973)
- /56/ J.S. Wright, Chem. Phys. Lett. 6, 476 (1970)
- /57/ D.A. Dixon, R.M. Stevens und D.R. Herschbach,
Far. Disc. Chem. Soc. 62, 122 (1977)
- /58/ P.G. Jeffery und P.J. Kipping, "Gas Analysis by Gas
Chromatography", Pergamon Press Braunschweig (1972)
- /59/ Landolt-Börnstein, II. Band, 5. Teil, "Homogene Gasgleich-
gewichte", S. 366 (1968)
- /60/ D.F. Keeley und R.E. Johnson,
J. Inorg. Nucl. Chem. 11, 33 (1959)
- /61/ A. Lifshitz, Farkas Memorial Symposium, Jerusalem,
Juni 1981

V. DIE UV-LASER-PHOTOCHEMIE DES DIBORANS

V.1. Einführung

In den letzten 30 Jahren ist Diboran Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen. Einerseits ging dieses Interesse von den Theoretikern aus, vor allem wegen der einzigartigen Struktur des B_2H_6 , die auf Elektronenmangel-H-Brückenbindungen beruht. Andererseits sind - sowohl in der flüssigen wie in der Gasphase - die chemischen Reaktionen des Diborans /1/ und seines Monomers Boran (BH_3) /2/ recht gut bekannt. Diese Forschung begann in den fünfziger Jahren, als man wirksamere Raketentreibstoffe als die bisherigen suchte und wegen der höheren Verbrennungsenergien Borane einsetzen wollte /3/. Die thermische Darstellung der höheren Borane aus Diboran wurde ausführlich untersucht, aber der Mechanismus blieb lange Zeit zweifelhaft. Erst in den letzten Jahren gelang es Long /4/, mit einem ziemlich komplexen Mechanismus anscheinend alle beobachteten Effekte zu erklären.

Drei Veröffentlichungen /5-7/ beschreiben die Reaktionen von elektronisch angeregtem Diboran. Hirata und Gunning /5/ erklärten - im Einklang mit dem allgemeinen Ablauf einer Hg-sensibilisierten Photolyse - ihre Experimente am B_2H_6 bei 253,7 nm mit der Bildung des $B_2H_5^\bullet$ -Radikals im Primärschritt.

Kreye und Marcus /6/ sowie Buffalini und Todd /7/ regtem mit der Hg-Linie bei 185 nm den $(\tilde{A} \leftarrow \tilde{X})$ -Übergang des Diborans an, der von etwa 210 nm ab bis 180 nm kontinuierlich absorbiert und bei 183 nm ein Maximum aufweist /8/. Beide Arbeitsgruppen erklärten die B_4H_{10} -Bildung über die Rekombination von $B_2H_5^\bullet$ -Radikalen, die im Primärschritt



mit einer Quantenausbeute von 0,5 /6/ bzw. 0,6 /7/ entstanden sein sollen.

Boran (BH_3), das nur mit einer Quantenausbeute von 0,06 /6/ bzw. 0,10 /7/ beobachtet wurde:



wurde zur Erklärung des Auftretens von B_5H_{11} herangezogen.

Auch bei der Reinigung des Silans (SiH_4), wobei u.a. B_2H_6 durch ArF-Laserphotolyse entfernt wird, hat man ohne weitere Prüfung die Dissoziation in $\text{B}_2\text{H}_5^\bullet + \text{H}$ als Primärschritt angenommen /38-40/.

Leider sind die Reaktionen von B_2H_6^* im ersten angeregten Singulettzustand ($\tilde{\text{A}}$) nicht gut bekannt, wenn auch theoretische Betrachtungen auf eine symmetrische Spaltung in zwei BH_3 -Moleküle hinweisen /12/.

Hier wurde die Strahlung des ArF-Exciplex-Lasers bei 193,3 nm dazu verwendet, B_2H_6 elektronisch anzuregen, um möglicherweise eine Entscheidung über den Primärschritt herbeiführen zu können. Als Reaktionspartner wurde D_2 gewählt, da es das Anregungslicht nicht absorbiert und nähere Information über die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen von BH_3 mit D_2 ohnehin erwünscht ist /13,14/. Dann wurde versucht, die vermutete reaktive Zwischenstufe BH_3 chemisch abzufangen und die Quantenausbeute ihrer Bildung zu bestimmen.

V.2. Das VUV-Absorptionsspektrum des Diborans in der Gasphase

Das UV-Spektrum von B_2H_6 wurde von mehreren Experimentatoren gemessen /9-10,38,39/, am zuverlässigsten anscheinend von W.Fuß /11/. Dieses Spektrum ist in Abb. V.1 dargestellt.

Der dekadische Extinktionskoeffizient bei 193,3 nm beträgt nach der Abbildung $0,00176 \text{ cm}^{-1}\text{Torr}^{-1}$. In Lit. /38,39/ wird umgerechnet der Wert $0,00304 \text{ cm}^{-1}\text{Torr}^{-1}$ angegeben, während eigene Messungen von sorgfältig gereinigtem Diboran (das besonders von B_4H_{10} befreit worden war) $0,00150 \text{ cm}^{-1}\text{Torr}^{-1}$ ergaben.

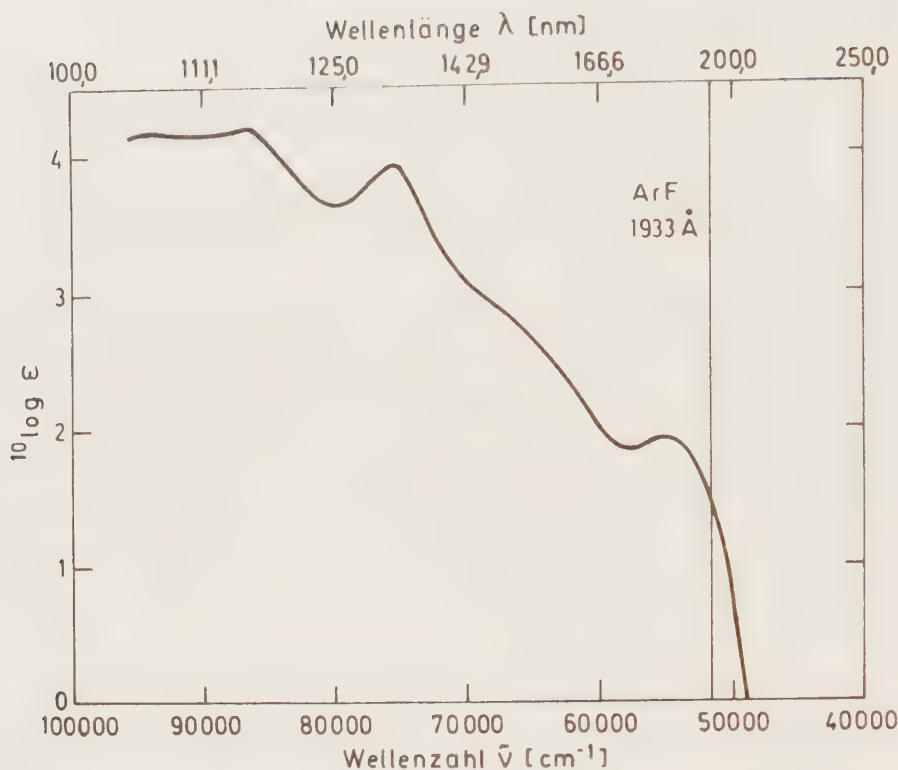


Abb. V.1: Das VUV-Absorptionsspektrum von Diboran, nach
W. Fuß /11/ $\left(\epsilon = \frac{1}{c \cdot l} 10 \log \frac{I_0}{I} \text{ [l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}] \right)$

V.3. Durchführung der Experimente

Der zur B_2H_6 -Anregung benutzte ArF-Laser (193 nm) ist ausführlich in Kapitel II dieser Arbeit beschrieben.

Normalerweise wurden B_2H_6 -Proben im Druckbereich 2...20 Torr mit ca. 20 mJ Energie/Puls bei 1 Hz Wiederholfrequenz bestrahlt. Die Laserenergie wurde mit einem GEN-TEC-Joulemeter ED-500 gemessen. Das rechteckförmige Profil des Laserstrahls ($6 \times 25 \text{ mm}^2$) wurde mit 2 Zylinderlinsen aufgeweitet, und ein Teil davon wurde durch eine Lochblende geschickt. So konnten die Zellen ziemlich homogen ausgeleuchtet werden. Sie waren aus V2A gefertigt, 10 cm lang und 35 mm im Innendurchmesser und mit zwei Suprasilfenstern abgeschlossen. Später wurden Versuche in Glaszellen durchgeführt, um zu überprüfen, ob die Metalloberfläche katalytische Aktivität besitzt. Diese Möglichkeit konnte jedoch ausgeschlossen werden.

Für die Versuche mit PF_3 wurde eine Glaszelle mit 2 Suprasilfenstern und senkrecht dazu 2 KBr-Fenstern verwendet, so daß ohne Schwierigkeiten von dem bestrahlten Zellinhalt ein IR-Spektrum aufgenommen werden konnte.

Die Analyse der $\text{B}_2\text{H}_6/\text{D}_2$ -Mischungen wurde mit einem CVC-Flugzeit-Massenspektrometer durchgeführt, indem die Höhen der Massensignale als proportional zur Konzentration der Spezies angenommen wurden. Das Fragmentierungsmuster von B_2H_6 ist bekannt /15/ und stimmt mit dem hier gemessenen gut überein. B_2H_6 zeigt die stärksten Signale bei den Massen 22 bis 27, wobei das Signal des B_2H_5^+ -Ions ($M = 27$) gewöhnlich als Maß für die B_2H_6 -Konzentration genommen wurde.

Die Reaktionsmischungen bestanden aus B_2H_6 , $\text{B}_2\text{H}_5\text{D}$ und $\text{B}_2\text{H}_4\text{D}_2$. Bei starker Bestrahlung bildeten sich auch $\text{B}_2\text{H}_3\text{D}_3$ und $\text{B}_2\text{H}_2\text{D}_4$, aber Mischungen mit diesen hochdeuterierten Verbindungen wurden nicht mehr quantitativ analysiert. Es gelingt nicht, eines der gemischt deuterierten Diborane $\text{B}_2\text{H}_{6-n}\text{D}_n$ ($n = 1 \dots 5$) zu isolieren, da sie während dieses Vorganges sich sehr schnell miteinander ins Gleichgewicht setzen würden. Daher sind ihre Fragmentierungsmuster nicht so gut bekannt, es existiert nur eine Abschätzung mittels eines Extrapolationsverfahrens /16/. Grundsätzlich wurden die in Lit. /16/ angegebenen Werte zur quantitativen Analyse der hier aufgenommenen Massenspektren verwendet: $\text{B}_2\text{H}_5\text{D}$ weist die wichtigsten Signale von $M = 22 \dots 28$ auf und $\text{B}_2\text{H}_4\text{D}_2$ von $M = 22 \dots 29$. Diese Massensignale überlagern sich miteinander und mit denen des B_2H_6 , so daß ein komplexes Spektrum resultiert. Die Analyse der Massenspektren wurde - gestützt durch ein kleines Rechenprogramm - so vorgenommen, daß unter Berücksichtigung der natürlichen Isotopenverteilung von ^{10}B und ^{11}B aus der Höhe des Peaks $M = 29$ die Konzentration an $\text{B}_2\text{H}_4\text{D}_2$ bestimmt wurde. Dann wurde das Signal bei $M = 28$ entsprechend korrigiert und die Konzentration an $\text{B}_2\text{H}_5\text{D}$ erhalten, analog für $M = 27$ und B_2H_6 .

Typischerweise wurden zwei identische Zellen (Proben- und Bezugszelle) mit Ne (als internem Standard für die quantitative Analyse), B_2H_6 und D_2 gefüllt. So war es möglich, die Ergebnisse der Photolyse mit der thermischen Reaktion bei Raumtemperatur zu korrigieren, die in der Bezugszelle direkt beobachtet wurde. In den Versuchen (II) und (V)

stieg die thermische Reaktion bis auf ca. 10 % (nach 2 Stunden) an; in den anderen betrug sie maximal 3 %.

Schwingungsspektroskopie wurde an dem IR-Gitter-Spektrometer IR-12A der Fa. BECKMANN betrieben.

Das Diboran wurde von Dr. Fußstetter nach den gebräuchlichen Verfahren /17,18/ im Institut für Anorganische Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität München hergestellt. Es wurde bei -30°C gelagert und war massenspektroskopisch rein, von einer kleinen Tetraboran (B_4H_{10})-Verunreinigung abgesehen (ca. 1 %).

Für die Versuche wurde B_2H_6 aus dem Vorratsgefäß stets bei -117°C abgefüllt, um es möglichst frei von B_4H_{10} zu erhalten. Bei dieser Arbeitstechnik wurden die niedrigsten UV-Absorptionskoeffizienten gemessen ($0,00150 \text{ cm}^{-1}\text{Torr}^{-1}$), und die B_4H_{10} -Konzentration lag unter 0,1 %.

Außerdem wurden noch Deuterium (2.7), Neon (5.0) und Kohlenmonoxid (4.7) von der Fa. LINDE und Phosphortrifluorid von der Fa. FLUOROCHEM ohne weitere Reinigung eingesetzt.

V.4. Ergebnisse

V.4.a) Die Photolyse von reinem Diboran

Bei der Bestrahlung von reinem B_2H_6 entstanden keine höheren Borane B_5H_9 , B_5H_{11} , B_6H_{12} , ..., oder Polymere, von einer kleinen Menge B_4H_{10} abgesehen. Damit B_4H_{10} nachgewiesen werden konnte, mußte die Zelle mit mindestens 1000 Laserschüssen zu ca. 20 mJ/Puls bestrahlt werden.

H_2 wurde nicht gefunden, doch hängt dies wahrscheinlich mit der geringen Empfindlichkeit des Massenspektrometers bezüglich H_2 zusammen.

Damit die UV-Laserphotolyse des Diborans so "sauber" abläuft, muß die absorbierte Energie pro Puls, bezogen auf den B_2H_6 -Partialdruck, so niedrig gehalten werden, daß der Temperaturanstieg pro Laserpuls nicht wesentlich mehr als 10 Grad ausmacht. Die Wiederholfrequenz des Lasers sollte nicht über 1 Hz gesteigert werden, damit genügend Zeit bleibt für die Ableitung der erzeugten Wärme an die Zellwände. Werden diese Bedingungen nicht eingehalten, so bilden sich auch höhere Borane und ein Polymer, das sich besonders auf den Fenstern niederschlägt.

Die Quantenausbeute der B_4H_{10} -Produktion wurde zu 0,20 bestimmt (auf einen Diborandruck von Null extrapoliert). Dabei ist angenommen, daß B_2H_6 und B_4H_{10} annähernd gleiche Ionisierungswahrscheinlichkeiten im Massenspektrometer besitzen. Der gemessene Wert stimmt gut mit dem in der Literatur genannten (0,25 /5,6/) überein.

Alle bisherigen Experimente mit Hg-Lampen unterscheiden sich jedoch in dem Punkt von der hier geschilderten Methode, daß immer die höheren Borane bis B_5H_{11} und Polymere gebildet wurden. Da sich die ArF-Laseranregung als vergleichsweise "sauber" herausstellte, wurde nun damit die B_2H_6/D_2 -Austauschreaktion genauer untersucht. Obwohl der thermische Prozeß bereits 1953/55 von Maybury und Koski /13/ bzw. Marcus /14/ studiert wurde, existieren keine verlässlichen Geschwindigkeitskonstanten für die einzelnen Schritte des Mechanismus, was Reaktionen von BH_3 betrifft.

IV.4.b) Die Photolyse von Diboran in Gegenwart von Deuterium

Elektronisch angeregtes Diboran unterliegt einem sehr schnellen Austausch mit Deuterium. Die Abb. V.2-6 zeigen die experimentellen Daten; es sind die Produktkonzentrationen $[B_2H_5D]$ und $[B_2H_4D_2]$ gegen die absorbierte Energie aufgetragen.

Bei niedriger absorbiertener Energie steigt die B_2H_5D -Konzentration linear an, d.h. man beobachtet ein Primärprodukt. Die Krümmung bei höheren Energien bedeutet, daß nun das Produkt selbst die Laserstrahlung absorbiert und photolysiert wird. Von diesem Zeitpunkt an wird das gesamte Geschehen zunehmend komplizierter; denn alle deuterierten Diborane bis zu $B_2H_2D_4$ werden erzeugt. Es ist nicht länger möglich, die Massenspektren zuverlässig zu analysieren, so daß nur Proben mit B_2H_5D und $B_2H_4D_2$ ausgewertet wurden.

Die Abweichung der B_2H_5D -Zunahme von der Linearität ist in allen fünf Versuchen zu finden, sobald ein gewisser Betrag der absorbierten Energie überschritten wird. Gleichzeitig fängt an diesem Punkt die $B_2H_4D_2$ -Konzentration an, gewaltig zu steigen. Dieses Verhalten offenbart, daß der Hauptanteil des doppelt deuterierten Diborans ein Sekundärprodukt (aus der Photolyse von B_2H_5D) darstellt.

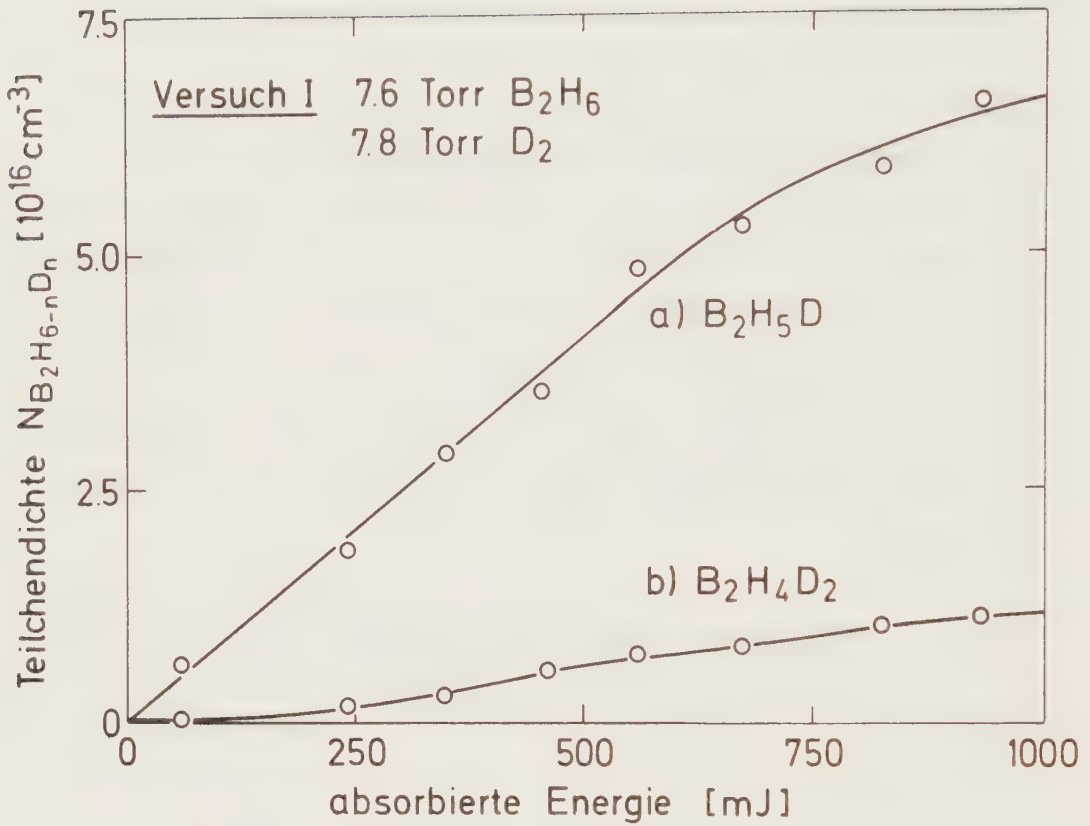


Abb. V.2: Produktkonzentrationen der UV-laserinduzierten B_2H_6 -Deuterierung als Funktion der absorbierten Energie für Versuch I

Es tritt besonders deutlich in den Versuchen (II) und (V) zutage, wo viel höhere Anfangskonzentrationen an D_2 als an B_2H_6 vorlagen. In diesen Fällen durchläuft $[B_2H_5D]$ sogar ein Maximum! Die angegebenen Konzentrationen in diesem Energiebereich sind jedoch nicht mehr als exakt zu werten, da, wie schon weiter oben erwähnt, die Mischung höher deuterierte Verbindungen $B_2H_3D_3$ und $B_2H_2D_4$ enthält, die nicht mehr genau quantitativ erfaßt sind.

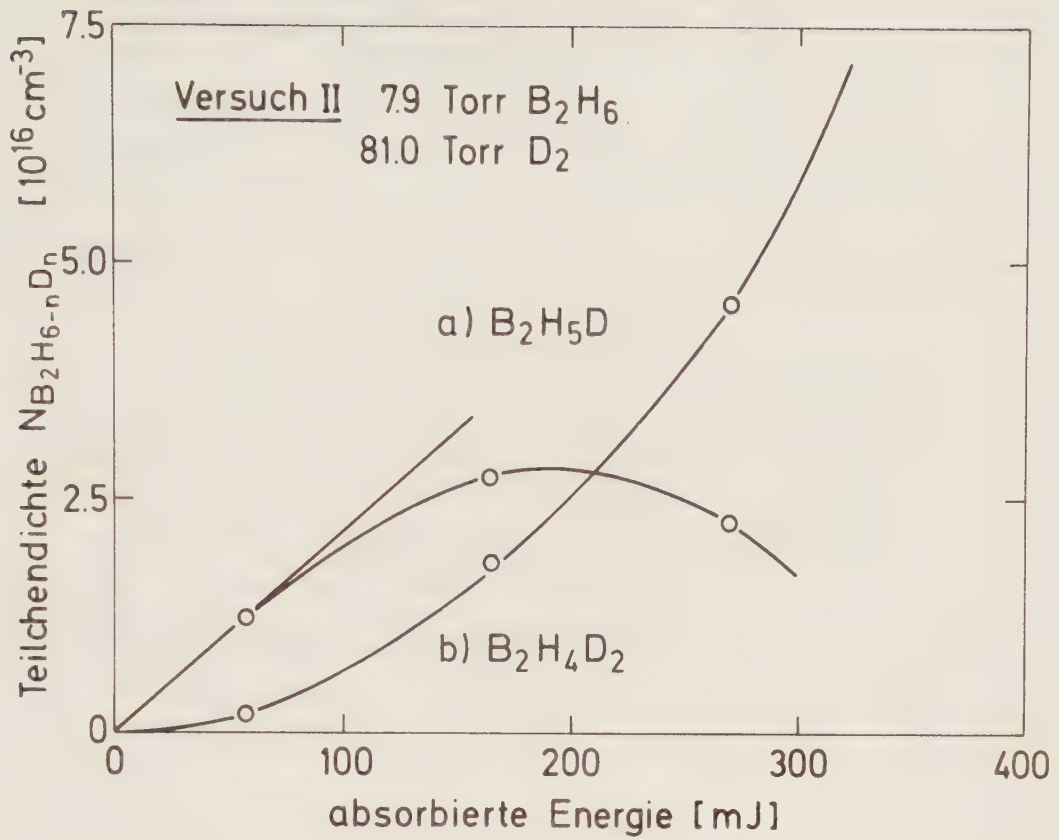


Abb. V.3: Produktkonzentrationen der UV-laserinduzierten B₂H₆-Deuterierung als Funktion der absorbierten Energie für Versuch II

In dem Bereich, wo die Konzentration proportional zur absorbierten Energie verläuft, kann sie auf den Wert zurückgerechnet werden, der der Absorption bei einem Laserschuss entspricht. Diese Konzentrationen, mit einem experimentellen Fehler von etwa $\pm 15\%$ behaftet, sind in Tab. V.1 aufgetragen.

Nr.	E_a	$P_0(B_2H_6)$	$P_0(D_2)$	$[B_2H_5D]_{exp}$	$[B_2H_4D_2]_{exp}$	KL_{exp}
(I)	5.8	7.6	7.8	0.83	0.053	9
(II)	5.9	7.9	81.0	2.04	0.340	22
(III)	6.4	8.2	21.7	1.53	0.085	14
(IV)	12.3	20.0	21.0	1.84	0.166	9
(V)	2.0	2.1	19.1	0.91	0.045	28

Tab. V.1: Ergebnisse der ArF-Laserbestrahlung von fünf B_2H_6/D_2 -

Mischungen für je einen Laserpuls;

E_a : von B_2H_6 absorbierte Energie;

$P_0(B_2H_6)$: Anfangsdruck von B_2H_6 in Torr;

$P_0(D_2)$: Anfangsdruck von D_2 in Torr;

$B_2H_5D_{exp}$: Endkonzentration an B_2H_5D in $\mu\text{mol/l}$;

$B_2H_4D_2_{exp}$: Endkonzentration an $B_2H_4D_2$ in $\mu\text{mol/l}$;

KL_{exp} : beobachtete Kettenlänge = Zahl der gebildeten B_2H_5D -Moleküle / Zahl der absorbierten Photonen

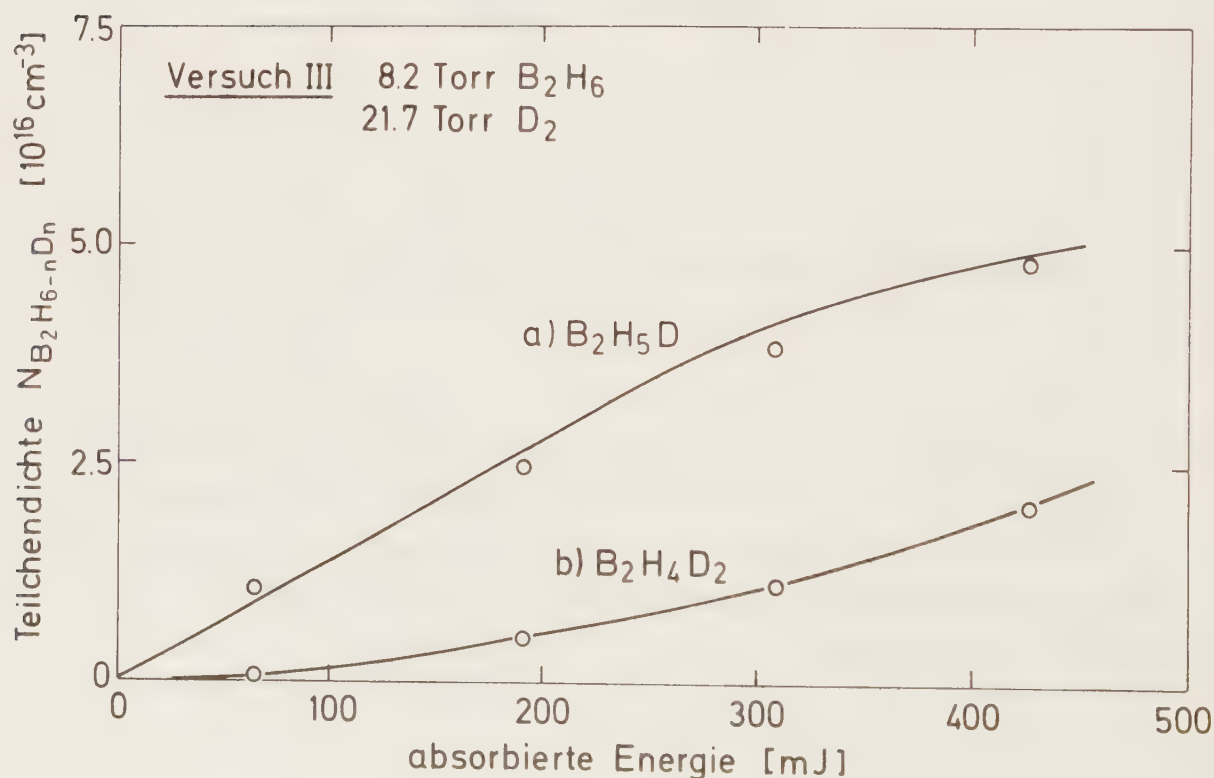


Abb. V.4: Produktkonzentrationen der UV-laserinduzierten B_2H_6 -Deuterierung als Funktion der absorbierten Energie für Versuch III

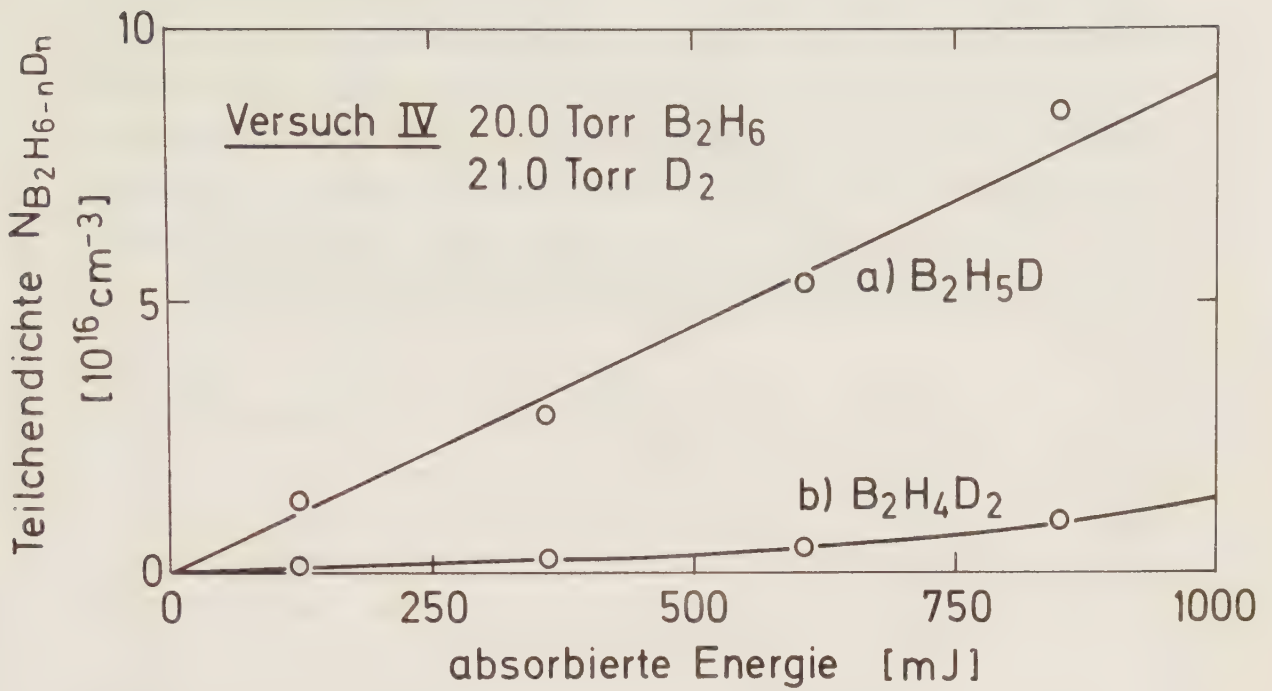


Abb. V.5: Produktkonzentrationen der UV-laserinduzierten B_2H_6 -Deuterierung als Funktion der absorbierten Energie für Versuch IV

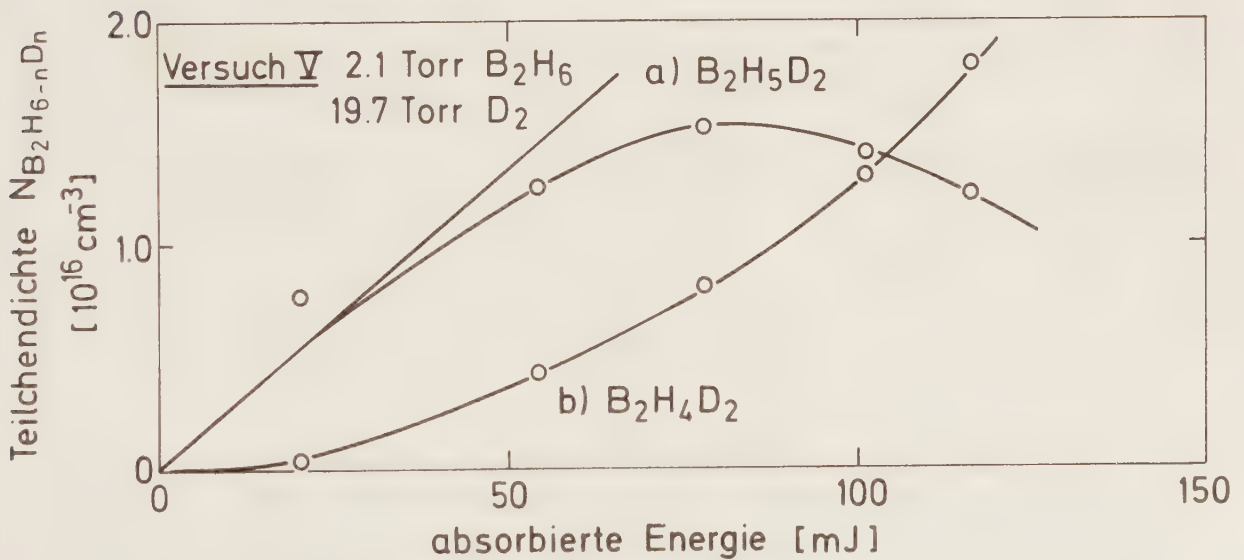


Abb. V.6: Produktkonzentrationen der UV-laserinduzierten B_2H_6 -Deuterierung als Funktion der absorbierten Energie für Versuch V

Aus der letzten Spalte von Tab. V.1, die die Quantenausbeute für die B_2H_5D -Erzeugung (= Kettenlänge) enthält, ist ersichtlich, daß es sich tatsächlich um eine Kettenreaktion handelt. Aus Gründen, die später (Abschnitt V.4.c) genauer erklärt werden, wird als Kettenträger die radikalähnliche Spezies BH_3 angenommen, und der folgende Mechanismus (Abb. V.7) vorgeschlagen. Er mag zunächst etwas unübersichtlich wirken, wird aber im Laufe der Betrachtung erheblich vereinfacht.

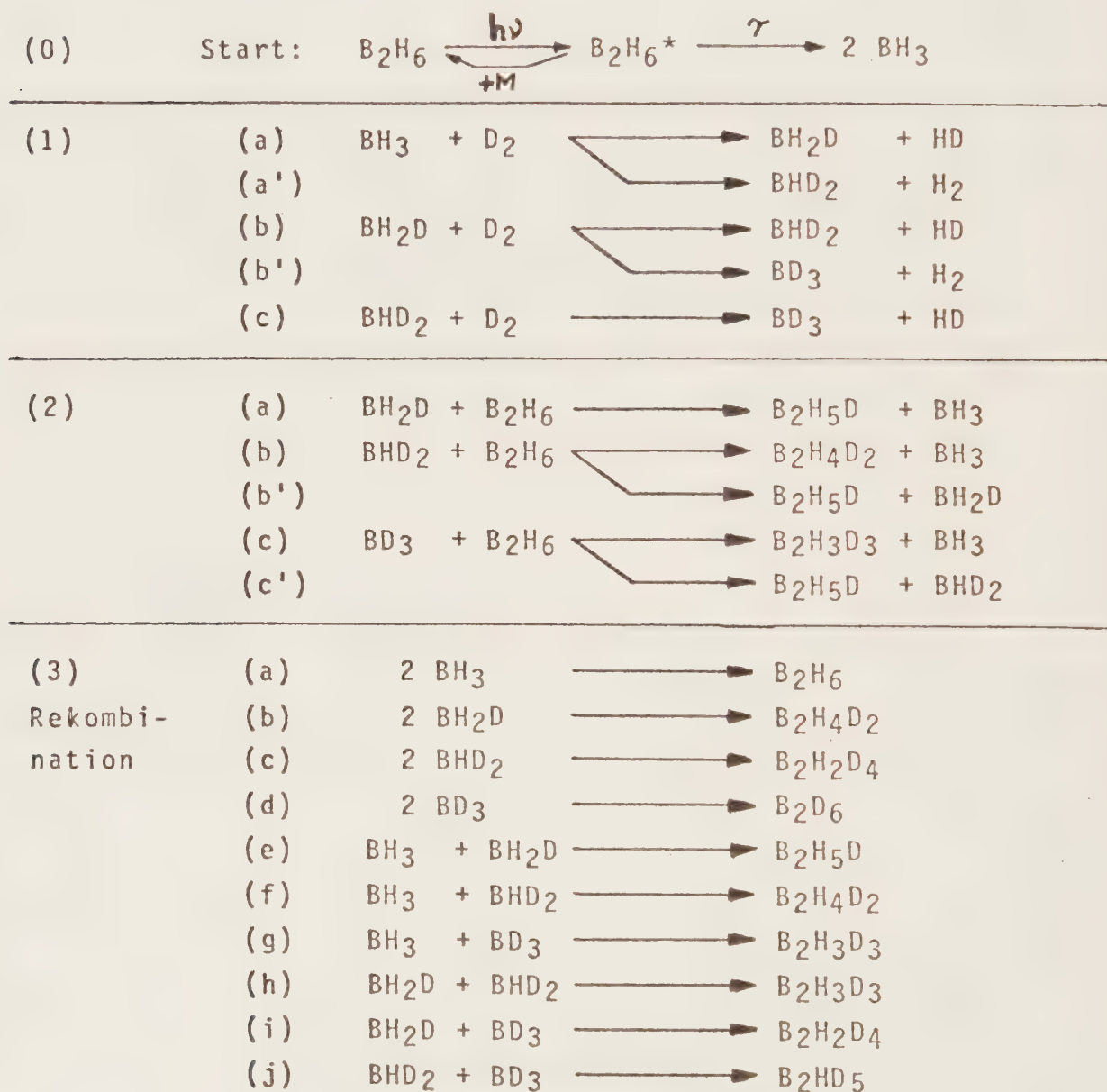


Abb. V.7: Postulierter Mechanismus der UV-laserinduzierten B_2H_6 -Deuterierung

Für einen Laserschuß wird die Anfangskonzentration von BH_3 aus der B_2H_6 -Dissoziation nach folgender Formel berechnet (Annahme: Quantenausbeute $\phi_{\text{diss}}(\text{B}_2\text{H}_6) = 1,0$):

$$[\text{BH}_3]_0 = 2 \cdot \frac{\varphi \cdot E_a}{N_L \cdot V_{\text{irr}}}$$

E_a : Absorbierte Energie pro Laserschuß in mJ;
 φ : Zahl der Photonen pro mJ ($9,728 \cdot 10^{14} \text{ mJ}^{-1}$) für $\lambda = 193,3 \text{ nm}$;
 V_{irr} : bestrahltes Volumen;
 N_L : Avogadro-Zahl

Die grundlegenden Geschwindigkeitskonstanten in dem gegebenen Mechanismus sind k_1 , k_2 und k_3 , alle Konstanten für die Teilreaktionen (a - j), (a'), (b'), (c') können daraus abgeleitet werden.

Für die BH_3 -Rekombination wurde bei einem Gesamtdruck von 5 Torr gemessen: $k_3 = 2 \cdot 10^9 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1} / 22,2$. Der Grenzwert für höhere Drucke wurde jedoch auf $4 \cdot 10^{10} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ geschätzt /22/. Akzeptiert man folgendes Schema für die BH_3 -Rekombination



So erhält man für die Druckabhängigkeit von k_3 (unter der Annahme von Quasistationarität für B_2H_6^*):

$$k_3([M]) = \frac{k_{30}}{1 + \frac{k_{-30}}{k_{31}} \frac{1}{[M]}}$$

In dieser Formel bedeuten k_{30} den Hochdruckgrenzwert ($4 \cdot 10^{10} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) von k_3 und M den dritten Reaktionspartner, repräsentiert durch die Wand oder durch Gasmoleküle. Setzt man k_3 (5 Torr) = $2 \cdot 10^9 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ein, so bestimmt man damit das Verhältnis k_{-30}/k_{31} . Dann können alle Werte der Geschwindigkeitskonstanten k_3 (P_{tot}) für die verschiedenen Gesamtdrucke in den Versuchen (I)...(V) ermittelt werden.

In der Literaturstelle /2/ wird eine leichte Temperaturabhängigkeit für k_3 angegeben, entsprechend einer negativen Aktivierungsenergie von -1,0 kcal/mol für Schritt (3). Da die Energie eines ArF-Laserphotons (ca. 148 kcal/mol) den zur B_2H_6 -Dissoziation erforderlichen Betrag (ca. 37 kcal/mol /19,20/) um etwa 110 kcal/mol überschreitet, ist man geneigt, eine vibratorische oder translatorische Anregung der resultierenden BH_3 -Moleküle anzunehmen. Eine grobe Abschätzung macht eine Erniedrigung der Geschwindigkeitskonstante für die Rekombination zweier solcher Moleküle um den Faktor 0,44 wahrscheinlich. Daher wird von nun an nur für die Rekombination zweier primär (!) erzeugter BH_3 -Fragmente (Reaktion V.3a) die Geschwindigkeitskonstante $0,44 \cdot k_3$ eingesetzt. Für alle anderen Reaktionen dieses Typs (V.3b-j), die über sekundär gebildete Moleküle ablaufen, werden direkt die oben berechneten Werte $k_3(P_{tot})$ verwendet.

Die Einzelschritte (a), (b) und (c) - respektive (a'), (b') und (c') - der Reaktionen vom Typ (1) und (2) in dem vorgeschlagenen Mechanismus sollten sich wegen ihrer chemischen Ähnlichkeit in den Geschwindigkeitskonstanten nicht wesentlich unterscheiden.

Daher werden folgende Vereinfachungen vorgenommen:

$$k_{1a} = k_{1b} = k_{1c} = k_1 \quad \text{und} \quad k_{1a'} = k_{1b'} = 0,1 k_1 ;$$

$$k_{2a} = k_{2b} = k_{2c} = k_2 \quad \text{und} \quad k_{2b'} = k_{2c'} = k_2 ;$$

$$k_{3a} = 0,44 k_3 \quad \text{und} \quad k_{3b} = \dots = k_{3j} = k_3 .$$

Die Postulate $k_{1'} = 0,1 \cdot k_1$ und $k_{2'} = k_2$ werden später diskutiert. Des weiteren wurden Rückreaktionen von (V.1a-c, a', b') und (V.2a-c, b, c) vernachlässigt, da die Produktkonzentrationen nicht groß genug werden, um die Schritte (1) und (2) ins Gleichgewicht zu setzen.

Für verschiedene Wertepaare k_1 und k_2 wurden mit einem Rechenprogramm die Endkonzentrationen aller deuterierten Diborane bis zu 1 Sekunde nach 1 Laserschuss berechnet. Abb. V.8 zeigt eine graphische Darstellung des typischen Zeitverlaufs der Konzentrationen (Versuch IV), und man

erkennt, daß die Halbwertszeit von BH_3 unter diesen Bedingungen ca. 170 μs betragen sollte. Nach dem Laserpuls nähern sich die Konzentrationen der Endprodukte mit zunehmender Zeit asymptotischen Werten, während die der Zwischenprodukte Maxima durchlaufen.

Monitor $\text{BH}_3, \text{BH}_2\text{D}, \text{BHD}_2, \text{HD}, \text{H}_2, \text{B}_2\text{H}_5\text{D}, \text{B}_2\text{H}_4\text{D}_2$

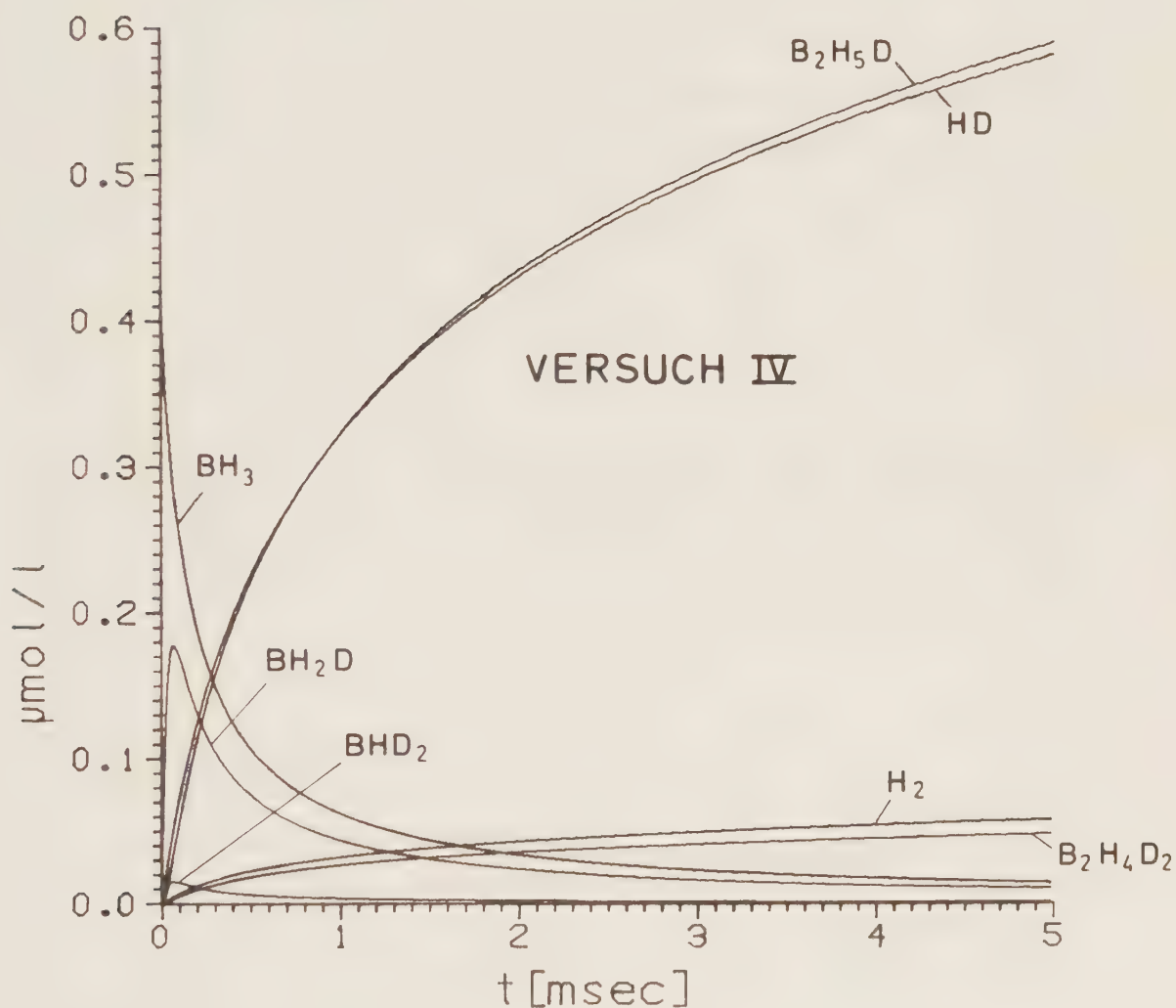


Abb. VI.8: Zeitlicher Verlauf der Produktkonzentrationen bei der UV-laserinduzierten B_2H_6 -Deuterierung (Versuch IV) aus der Computer-Simulation mit den Parametern:

$$k_1 = 2,0 \cdot 10^6 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1};$$

$$k_2 = 3,0 \cdot 10^7 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

In dieser parametrischen Computer-Simulation wurden die Konstanten k_1 zwischen $5 \cdot 10^5$ und $5 \cdot 10^6 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ und k_2 zwischen $7 \cdot 10^6$ und $1 \cdot 10^8 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ variiert. Die Veränderung von k_1 bei konstantem k_2 hatte stets eine gewaltige Änderung der Ergebnisse zur Folge, während die Variation von k_2 einen bedeutend kleineren Einfluß ausübte. Nachdem k_2 den Wert $5 \cdot 10^7 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ erreicht hatte, erhöhte die weitere Steigerung die Endergebnisse nicht mehr, doch war k_2 mit $1 \cdot 10^7 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bereits zu klein, um für vernünftige Werte von k_1 noch genügend hohe Konzentrationen zu liefern. So wurde der Variationsbereich von k_2 durch diese Grenzen erheblich eingeschränkt.

Der folgende Satz von Geschwindigkeitskonstanten ergab für die Versuche (I) bis (V) die beste Anpassung an die experimentellen Daten:

$$k_1 = 2,0 \cdot 10^6 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad ;$$

$$k_2 = 3,0 \cdot 10^7 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad .$$

Für diese Konstanten und für k_3 (in $\text{l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$), in Abhängigkeit von dem jeweiligen Gesamtdruck P_{tot} (in Torr), sind die Ergebnisse der Rechnungen in Tab. V.2 dargestellt. Die Energie ist wieder in mJ gegeben und die Konzentrationen in $\mu\text{mol/l}$.

Nr.	E_a	P_{tot}	$10 \cdot 10 \cdot k_3$	$[B_2H_5D]_{th}$	$[B_2H_4D_2]_{th}$	KL_{th}
(I)	5.8	20.3	0.70	0.96	0.075	10
(II)	5.9	95.0	2.00	2.13	0.524	22
(III)	6.4	35.0	1.10	1.59	0.195	15
(IV)	12.3	53.0	1.40	1.55	0.122	8
(V)	2.0	28.3	0.92	0.93	0.216	29

Tab. V.2: Ergebnisse der Computer-Simulation des B_2H_6/D_2 -Austausches;

Parameter: $k_1 = 2,0 \cdot 10^6 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$;
 $k_2 = 3,0 \cdot 10^7 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$

Der Vergleich der berechneten mit den experimentell bestimmten (Tab. V.1) B_2H_5D -Konzentrationen zeigt eine befriedigende Übereinstimmung. Daß die $B_2H_4D_2$ -Konzentrationen stärker abweichen, muß nicht verwundern; denn die Geschwindigkeitskonstanten für die simultane $B_2H_4D_2$ -Bildung sind sehr unsicher. Den größten Anteil daran trägt vermutlich die sekundäre Photolyse von B_2H_5D , die im Programm nicht erfaßt ist.

IV.4.c) Die Photolyse von Diboran in Gegenwart von BH_3 -Abfangreagenzien; die Bestimmung der BH_3 -Quantenausbeute

In den vorangegangenen Abschnitten wurde immer vorausgesetzt, die dominierende Reaktion des elektronisch angeregten Diborans sei identisch mit der homolytischen Spaltung in 2 BH_3 -Fragmente. Wenn sich auch die bisher beschriebenen Photolyse-Experimente gut durch diese Hypothese beschreiben ließen, wird doch die Notwendigkeit offenbar, einen möglichst direkten Nachweis dafür zu finden. Insbesondere die in der Literatur bestens eingeführte Annahme der heterolytischen Spaltung in $B_2H_5^{\cdot}$ -Radikale und H-Atome, wannimmer B_2H_6 optisch angeregt wird /5-7,38-40/, macht dies deutlich.

Physikalisch dürfte der Nachweis des neutralen, kurzlebigen BH_3 -Moleküls (z.B. über transiente IR-Spektroskopie oder Massenspektroskopie im Molekularstrahl) vor allem wegen der notwendigerweise hohen Konzentration an B_2H_6 nicht einfach zu führen sein.

Chemisch könnte man die reaktive Spezies gemäß



abfangen, wenn es gelänge, Bedingungen zu schaffen, die Reaktion (V.4) schneller machen als alle anderen denkbaren Konkurrenzreaktionen. Auf diese Weise hätte man nicht nur für einen qualitativen Nachweis der reaktiven Zwischenstufe gesorgt, sondern könnte auch quantitativ die Ausbeute an BH_3 bestimmen.

Die notwendigen Bedingungen können folgendermaßen formuliert werden:

- (α) das Reagenz X darf die einfallende Laserstrahlung selbst nicht absorbieren;
- (β) das Addukt $\text{BH}_3 \cdot \text{X}$ darf die einfallende Laserstrahlung nicht absorbieren;
- (γ) das Addukt $\text{BH}_3 \cdot \text{X}$ muß thermisch genügend stabil sein, um akkumuliert werden zu können;
- (δ) die Geschwindigkeit der Abfangreaktion muß größenordnungsmäßig den Konkurrenzreaktionen (Dimerisierung und Reaktion mit B_2H_6) vergleichbar sein.

Zunächst wurden Versuche mit CO als Abfangreagenz durchgeführt, die allerdings sehr unbefriedigende Ergebnisse lieferten. Nach genauer Prüfung der Reaktionsbedingungen war der Grund klar: (α), (γ) und (δ) waren zwar erfüllt, nicht aber (β). $\text{BH}_3 \cdot \text{CO}$ absorbiert bei 193 nm weit- aus stärker als B_2H_6 selbst /11/!

Die beste Gewähr für die Erfüllung aller vier Bedingungen bietet PF_3 . Sowohl die Absorption (α) von PF_3 /40/, als auch die (β) von $\text{BH}_3 \cdot \text{PF}_3$ /11/ ist vernachlässigbar. Auch die thermische Stabilität des PF_3 -Adduktes genügt der Forderung (γ), solange der Partialdruck im Torr-Bereich bleibt /42,44a/. Die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion (V.4) bei 298 K beträgt für die verschiedenen Substrate X:

$$\text{X} = \text{PF}_3: \quad k_4 (\text{P}_{\text{tot}} = 6 \text{ Torr}) = 1,5 \cdot 10^8 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad /41/ \quad ;$$

$$\text{X} = \text{BH}_3: \quad k_3 (\text{P}_{\text{tot}} = 5 \text{ Torr}) = 2,0 \cdot 10^9 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad /22/ \quad ;$$

$$\text{X} = \text{B}_2\text{H}_6: \quad k_5 (\text{P}_{\text{tot}} = 5 \text{ Torr}) = 3,0 \cdot 10^7 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad /28/ \quad .$$

Also ist Bedingung (δ) ebenfalls hinreichend erfüllt, und bei reichlichem Überschuß an PF_3 gegenüber B_2H_6 sollte es gelingen, die BH_3 -Addition an PF_3 selektiv zu begünstigen. Damit sollte PF_3 als ideales Abfangreagenz für BH_3 dessen quantitative Bestimmung ermöglichen.

Zum Nachweis des Adduktes $\text{BH}_3 \cdot \text{PF}_3$ bietet sich die IR-Spektroskopie an: bei 943 cm^{-1} liegt die intensivste Absorptionsbande /43,44/, die glücklicherweise weder von Banden des B_2H_6 , noch des PF_3 überlagert wird. S.H. Bauer gibt den Absorptionskoeffizienten von $\text{BH}_3 \cdot \text{PF}_3$ bei 943 cm^{-1} mit $\epsilon = 0,117 \text{ cm}^{-1} \text{ Torr}^{-1}$ an /44/.

Bisher wurden zwei Abfangexperimente mit PF_3 durchgeführt, die ermutigende Ergebnisse lieferten:

Im ersten Versuch (Nr. VI) wurden 8,0 Torr B_2H_6 in Gegenwart von 55,4 Torr PF_3 stufenweise mit 50, 200, 300 und 500 Pulsen (zu je 18 mJ/Puls), insgesamt also 1050 Pulsen bestrahlt. Bei jeder Stufe wurde der BH_3 PF_3 -Gehalt IR-spektrometrisch bestimmt unter Verwendung des Absorptionskoeffizienten von S.H. Bauer /44/.

Im zweiten Versuch (Nr. VII) wurde mit 5,9 Torr B_2H_6 ; 47,4 Torr PF_3 und 20, 40, 40, 102 Laserschüssen (insgesamt 202, zu je 17 mJ/Puls) völlig analog verfahren.

Die experimentellen Ergebnisse sind in Tab. V.3 zusammengestellt:

Nr.	N_P	E_a	E_a^{korrr}	$P_\infty(\text{BH}_3\text{PF}_3)$	$\phi(\text{BH}_3)$	$\phi_{\text{korrr}}(\text{BH}_3)$	$\langle\phi_{\text{korrr}}(\text{BH}_3)\rangle$
VI	50	0,247	0,187	0,063	1,41	1,86	} $1,87 \pm 0,07$
	250	1,482	0,856	0,299	1,45	1,92	
	550	3,440	1,797	0,614	1,40	1,88	
	1050	7,730	3,122	1,020	1,32	1,80	
VII	20	0,067	0,052	0,020	1,64	2,13	} $2,18 \pm 0,18$
	60	0,220	0,156	0,062	1,55	2,19	
	100	0,360	0,254	0,109	1,66	2,36	
	202	0,692	0,518	0,190	1,51	2,02	

Tab. V.3: Ergebnisse der ArF-Laserphotolyse von B_2H_6 in einem PF_3 -Überschuß

(VI: $P_o(\text{B}_2\text{H}_6) = 8,0$ Torr; $P_o(\text{PF}_3) = 55,4$ Torr;

VII: $P_o(\text{B}_2\text{H}_6) = 5,9$ Torr; $P_o(\text{PF}_3) = 47,4$ Torr);

N_P : Zahl der Laserpulse;

E_a : Summe der bisher absorbierten Energie in J;

E_a^{korrr} : Summe der bisher absorbierten Energie in J, korrigiert für reine B_2H_6 -Absorption;

$P_\infty(\text{BH}_3 \cdot \text{PF}_3)$: Enddruck an gebildetem $\text{BH}_3 \text{PF}_3$ in Torr, aus IR-Absorption: $(943 \text{ cm}^{-1}) = 0,117$ /44/;

$\phi(\text{BH}_3)$: Quantenausbeute für die BH_3 -Erzeugung;

$\phi_{\text{korrr}}(\text{BH}_3)$: korrigierte BH_3 -Quantenausbeute

Wurden die BH_3 -Quantenausbeuten mit den tatsächlich beobachteten absorbierten Energien berechnet, so ergaben sich Mittelwerte von $1,40 \pm 0,08$ (VI) und $1,59 \pm 0,08$ (VII). Zugleich war jedoch auffällig, daß die UV-Absorption von $\text{B}_2\text{H}_6/\text{PF}_3$ -Mischungen merklich höher war als die von reinem B_2H_6 . Daraufhin wurde das "reine" PF_3 überprüft und zeigte eine deutliche UV-Absorption, die nur von Verunreinigungen stammen kann (vgl. Lit. /40/). Um die Messungen dennoch zu verwerten, wurden die absorbierten Energien mit dem zuvor gemessenen Absorptionskoeffizienten des Diborans (Abschnitt V.2) und dem B_2H_6 -Partialdruck korrigiert. Damit betragen die gemessenen Quantenausbeuten:

$$(VI) \quad \phi_{\text{kor}}(\text{BH}_3) = 1,87 \pm 0,07 \quad ;$$

$$(VII) \quad \phi_{\text{kor}}(\text{BH}_3) = 2,18 \pm 0,18 \quad .$$

In Zukunft sollen noch zusätzliche BH_3 -Abfangexperimente mit gereinigtem PF_3 durchgeführt werden. (Aus dem IR-Spektrum von 600 Torr PF_3 ergab sich als Hauptverunreinigung HCl . Zur Reinigung leitet man das PF_3 am besten nacheinander durch Tri-N-Butylamin, konzentrierte Schwefelsäure und Phosphorpentoxid.)

Um sicherzustellen, daß der PF_3 -Überschuß gegenüber B_2H_6 groß genug ist, sollten mehrere Experimente bei verschiedenen $[\text{PF}_3]/[\text{B}_2\text{H}_6]$ -Verhältnissen (hier 7...8) unternommen werden. Würde man die BH_3 -Quantenausbeute gegen dieses Verhältnis auftragen, so müßte man für genügend hohen PF_3 -Überschuß einen asymptotischen Verlauf finden.

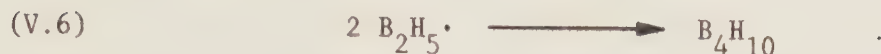
V.5. Diskussion

V.5.a) Die Chemie des B_2H_6^* ohne zusätzlichen Reaktionspartner

Die Bestrahlung von reinem Diboran mit UV-Laserpulsen hat keine Netto-reaktion zur Folge, von der Bildung einer kleinen Menge B_4H_{10} abgesehen. Deshalb besteht die hauptsächlich stattfindende Reaktion anscheinend in der Rekombination zweier BH_3 -Moleküle.

Um die B_4H_{10} -Entstehung zu erklären, gibt es zwei Möglichkeiten:

(α) die Rekombination zweier $B_2H_5^\bullet$ -Radikale:



Wäre dies die Hauptquelle des B_4H_{10} , so sollte auch ein Polymer beobachtet werden, das normalerweise als Nebenprodukt der Rekombination von $B_2H_5^\bullet$ mit H-Atomen auftritt /6,7/. Die früheren Arbeiten, die für die Bildung von $B_2H_5^\bullet$ gegenüber BH_3 ein Verhältnis der Quantenausbeuten von 10...11 zum Ergebnis hatten, scheinen auf den ersten Blick dieser Hypothese zu widersprechen. Ein genaueres Studium der Eigenschaften von BH_3 hilft jedoch, diesen Widerspruch zu lösen.

Modellrechnungen zufolge besitzt BH_3 angeregte Zustände im Energiebereich zwischen 5 und 7 eV (/23/, /24/ und dort zitierte Literatur), die gegenüber Dissoziation in $BH_2^\bullet + H$ oder $BH + H_2$ instabil sind. Daher ist es sehr wahrscheinlich, daß BH_3 von 240 bis 180 nm (oder noch weniger) eine breite Absorption aufweist.

Wird nun B_2H_6 mit einer kontinuierlich betriebenen Hg-Lampe bestrahlt, so wird wohl zunächst im Primärschritt BH_3 und nicht $B_2H_5^\bullet$ gebildet. Aber die BH_3 -Moleküle können das 185 nm-Licht absorbieren und in $BH_2^\bullet + H$ dissoziieren. In einer schnellen Sekundärreaktion addieren sich die äußerst reaktiven $BH_2^\bullet$ -Radikale an BH_3 , um die relativ stabilen /26/ $B_2H_5^\bullet$ -Radikale zu bilden. So kann es aussehen, als würde im Primärschritt $B_2H_5^\bullet$ im größeren Maße als BH_3 erzeugt.

Das kurzzeitige Auftreten von $BH_2^\bullet$ würde auch die Bildung höherer Borane und des Polymers erklären, die bei Anregung mit der Hg-Lampe beobachtet werden. $BH_2^\bullet$ -Radikale sind sogar bei der thermischen Zersetzung des Diborans nachgewiesen worden /20,21,26/, und ein Mechanismus wurde vorgeschlagen, der ihre Rolle dabei berücksichtigte. Einige Zeit später wurde diese Hypothese jedoch zurückgezogen /27/.

In den beschriebenen Experimenten ist für irgendwelches BH_3 aus dem $B_2H_6^*$ -Zerfall das UV-Licht nur 10 ns lang gegenwärtig. Das bedeutet, um eine merkliche sekundäre Anregung von BH_3 zu ermöglichen, müßte das Diboran im oberen $\tilde{A}$ -Zustand in einer Zeit τ dissoziieren, die erheblich kürzer als 10^{-8} s ist. Wenn jedoch $B_2H_6^*$ für etwa 10 ns überleben und

erst dann in BH_3 -Moleküle spalten würde, könnten diese Fragmente nur einen geringen Teil des Anregungslichtes absorbieren, und es würden keine $\text{B}_2\text{H}_5^\bullet$ -Radikale auftreten.

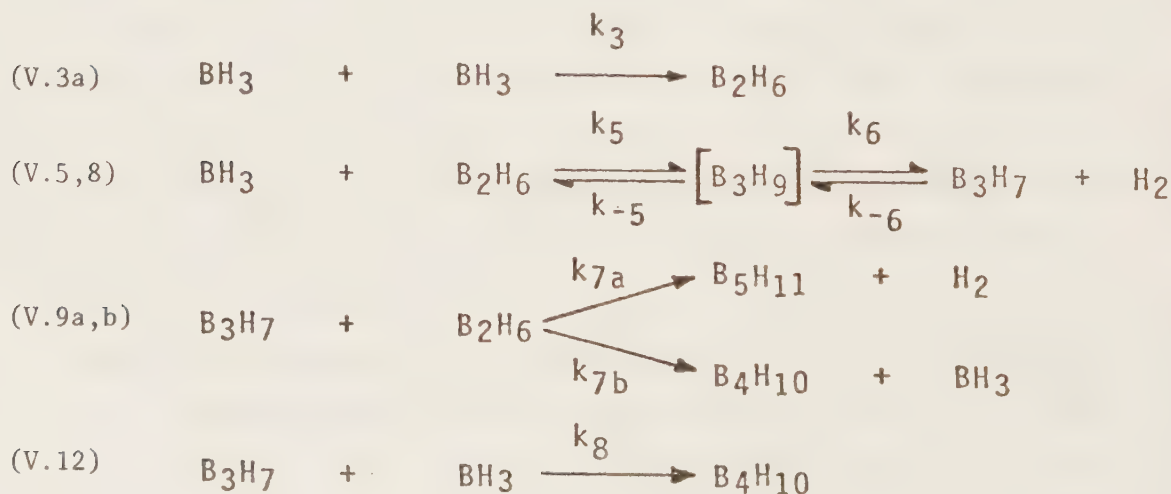
Nimmt man die Dissoziationsenergie für $\text{B}_2\text{H}_6 = \text{B}_2\text{H}_5^\bullet + \text{H}$ mit etwa 95 kcal/mol an (thermodynamische Abschätzungen über $\text{BH}_3 = \text{BH}_2 + \text{H}$; $\text{BH}_2 = \text{BH} + \text{H}$; $\text{BH} = \text{B} + \text{H}$ mit Enthalpien der JANAF-Tabellen /19/ ergeben 87 kcal/mol), so wäre die Reaktion



mit etwa 11 kcal/mol endotherm. (Dissoziationsenergie von D_2 : 106 kcal/mol /19/). Daher sollte diese Reaktion nicht ablaufen, und ebensowenig sollte es möglich sein, eine laserinduzierte Deuterierung zu beobachten, falls $\text{B}_2\text{H}_5^\bullet$ die reaktive Zwischenstufe wäre.

Auf diesem Hintergrund kann die Bildung von Tetraboran weit problemloser über den bekannten thermischen Mechanismus erklärt werden /4/. Der einzige Unterschied besteht in der Erzeugung von BH_3 , die hier nicht über das thermische Gleichgewicht mit B_2H_6 , sondern über die optische Anregung von Diboran erfolgt.

(B) Die Reaktion eines BH_3 -Moleküls mit B_2H_6 , gefolgt von einer H_2 -Eliminierung:



Die Addition des BH_3 an B_2H_6 erfolgt relativ schnell: k_5 wurde zu $3 \cdot 10^7 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ /28/ abgeschätzt. Der metastabile B_3H_9 -Komplex kann zurückdissoziieren in $\text{BH}_3 + \text{B}_2\text{H}_6$ oder in $\text{B}_3\text{H}_7 + \text{H}_2$. Ist B_3H_7 einmal gebildet, so reagiert es schnell und irreversibel mit B_2H_6 oder BH_3 zu B_4H_{10} ab.

Reaktion (V.8) wird in der thermischen Diboranzersetzung üblicherweise als geschwindigkeitsbestimmend angesehen /4,37/, und so sollte k_8 kleiner sein als k_5 , k_{-5} und k_{3a} ohnehin. Da hier weder B_5H_{11} noch B_5H_9 auftritt, muß Reaktion (V.9a) vergleichsweise noch viel langsamer ablaufen.

Der Beobachtung, daß Diboran erst bei hohen Lichtintensitäten wirklich pyrolysiert wird, wurde Unterstützung zuteil durch neuere Veröffentlichungen über die Reinigung von Silan (SiH_4) mit ArF-Lasern /38,39/. Die Abbildung auf Seite 61 von Lit. /39/ zeigt, daß B_2H_6 , hier zusammen mit PH_3 und AsH_3 als Verunreinigung in SiH_4 , durch die angewandten Lichtintensitäten nur zu einem geringen Teil zersetzt wird. Dies ist in voller Übereinstimmung mit der weiter oben getroffenen Folgerung, die Hauptreaktion bestehe in der Rekombination von BH_3 .

V.5.b) Die Reaktionen des B_2H_6^* mit D_2 :

Die laserinduzierten photochemischen Reaktionen können als homogen betrachtet werden. Sie sind nicht durch die Oberfläche katalysiert, da Metall- und Glaszellen gleiche Resultate ergeben. In Lit. /13/ waren für die thermische Deuterierung heterogene Schritte nicht ausgeschlossen worden, dann wurde jedoch gezeigt /14/, daß die Ergebnisse auch mit der Annahme homogener Reaktionen übereinstimmen.

Die Reaktionen des Typs (V.1) und (V.2) in dem vorher aufgestellten Mechanismus (siehe Abb. V.7) sind komplizierterer Natur als bisher berücksichtigt und müssen als Folgereaktionen bezeichnet werden.

(α) Die Reaktion (V.1a) $\text{BH}_3 + \text{D}_2 = \text{BH}_2\text{D} + \text{HD}$ muß wahrscheinlich wie in Abb. V.9 mit einer BH_5 -Zwischenstufe formuliert werden, und die zusammengesetzte Geschwindigkeitskonstante k_1 spaltet auf in k_{10} und k_{11} .

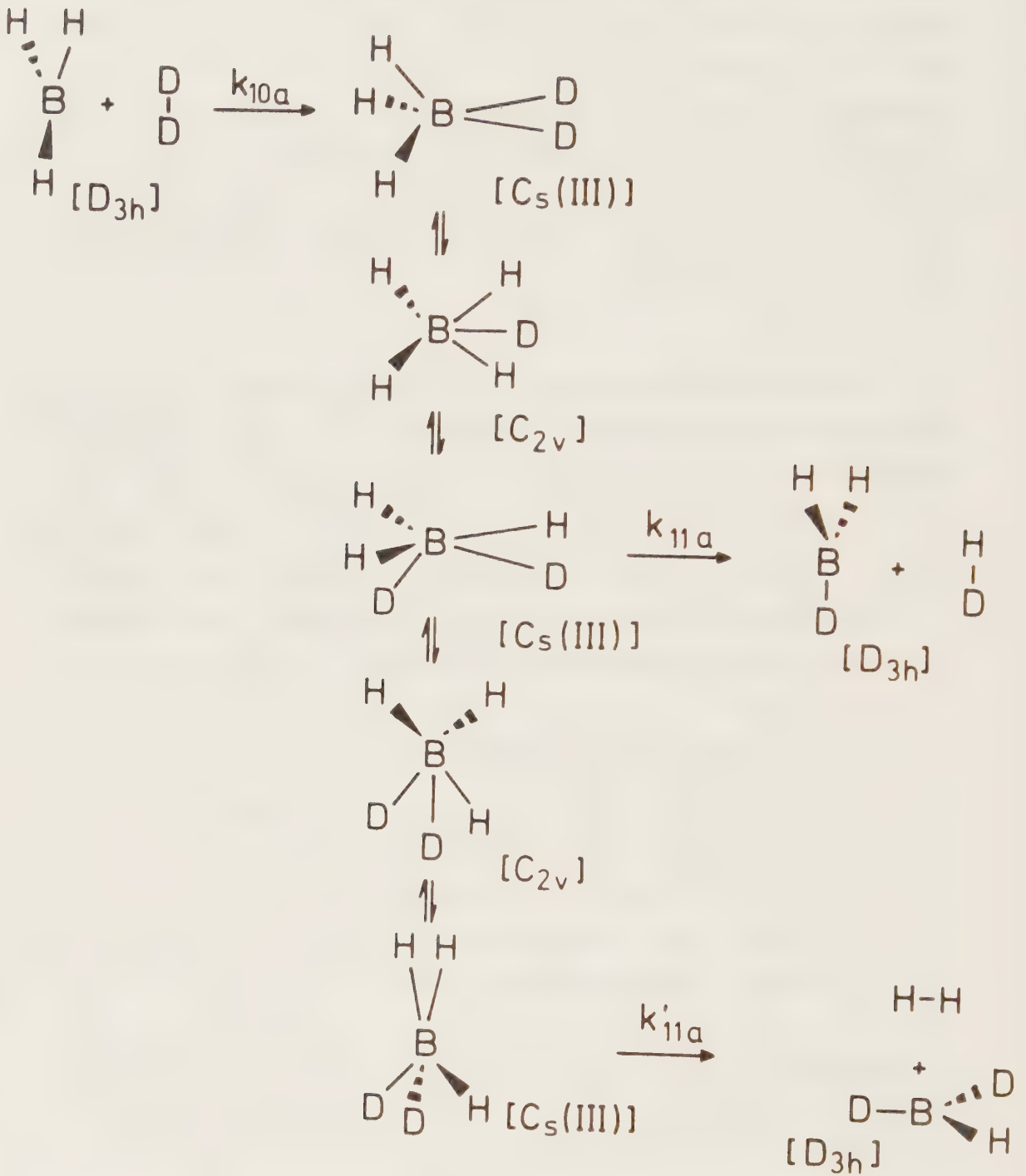


Abb. V.9: Ablauf der Reaktion vom Typ (V.1) $\text{BH}_3 + \text{D}_2 = \text{BH}_2\text{D} + \text{HD}$
im einzelnen; Isomerisierung des BH_5 -Komplexes

Ein ähnlicher Prozeß wird in der Literatur /30-33/ für die Deuterolyse von NaBH_4 in flüssiger Phase angenommen, in welchem Falle BH_5 jedoch durch Ionenrekombination entsteht. Olah und Mitarbeiter /30/ schlugen BH_5 ebenfalls als Zwischenstufe für die Gasphasen-Deuterierung von Diboran vor. Überdies hat man den Austausch von HBF_2 mit D_2 über einen BHD_2F_2 -Multizentrenkomplex erklärt /34/.

Daher ist es berechtigt, auch im vorliegenden Fall (Abb. V.9) für die Reaktion (V.1a) von BH_3 mit D_2 einen solchen Zwischenkomplex anzunehmen, wobei D_2 als schwacher Donor gegenüber der Lewis-Säure BH_3 wirkt. Nur die $\text{C}_s(\text{III})$ -Konfiguration von BH_5 soll nach Modellrechnungen (um 2,0 kcal/mol /32/) gegen die Dissoziation in $\text{BH}_3 + \text{H}_2$ stabilisiert sein. Um HD oder sogar H_2 abzuspalten, muß sich der BH_3D_2 -Komplex intern umlagern, und hier gerät die Theorie in Schwierigkeiten.

Die Isomerisierung sollte über einen Zustand von C_{2v} - oder C_{4v} -Symmetrie ablaufen, dessen Energieschwelle mindestens bei 9,0 kcal/mol liegt. Daher sollte BH_5 sich schneller zersetzen als umlagern, in klarem Gegensatz zu den Flüssigphasen-Experimenten /29,30/ und den hier berichteten Ergebnissen. Wie schon erwähnt, kann der BH_3D_2 -Komplex in $\text{BHD}_2 + \text{H}_2$ (V.1') oder $\text{BH}_2\text{D} + \text{HD}$ (V.1) dissoziieren. Demnach beträgt das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten bei rein statistischer Betrachtungsweise 0,5. Da man jedoch für die Umlagerung von BH_3D_2 in ein Isomeres, das H_2 anstelle von HD freisetzt, eine höhere Energieschwelle annehmen muß, wird ein Verhältnis von $k_1'/k_1 = 0,1$ in das Rechenprogramm zur Simulation der Diboran-Deuterierung eingesetzt. Akzeptiert man den Wert von 9,0 kcal/mol /32/ für die Isomerisierungsschwelle des BH_3D_2 -Komplexes von der $\text{C}_s(\text{III})$ - über die C_{2v} - zurück zur $\text{C}_s(\text{III})$ -Konfiguration und subtrahiert die Stabilisierungsenergie (2,0 kcal/mol /32/), so ergibt sich eine "effektive" Energieschwelle für die gesamte Reaktion (V.1a) von 7,0 kcal/mol. Nun hängt die Abschätzung der Konstanten k_{1a} noch von der Wahl des Frequenzfaktors ab. Mit $10^{11} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ erhält man dann die Arrheniusgleichung für



$$\text{als} \quad k_{1a} = 10^{11} \cdot \exp\left(-\frac{7000}{RT}\right) \quad \text{l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$\text{und für } 298 \text{ K:} \quad k_{1a} = 7,0 \cdot 10^5 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}.$$

Dieser theoretische Wert liegt niedriger als der im Experiment bestimmte, aber die Abweichung ist nicht sehr stark. (Für diesen Reaktionstyp mag der gewählte Frequenzfaktor etwas hoch erscheinen, doch sind für den Austausch von HBF_2 mit D_2 immerhin Werte von $10^{11} \dots 10^{13} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ vorgeschlagen worden /34/.)

Diese Abschätzung ebenso wie die experimentelle Konstante übersteigen bei weitem das Ergebnis von Maybury und Koski ($2,8 \cdot 10^3 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) /13/. Auch erhielten Chien und Bauer /36/ kürzlich Daten, die der frühen Arbeit beträchtlich widersprechen.

(B) In Analogie zum Vorangegangenen verlaufen die Austauschreaktionen des Typs (V.2) auch über einen Zwischenkomplex, in diesem Fall B_3H_9 /21,4,2/. Die Geschwindigkeitskonstante k_2 besteht auch hier wieder aus den beiden Anteilen k_{20} und k_{21} .

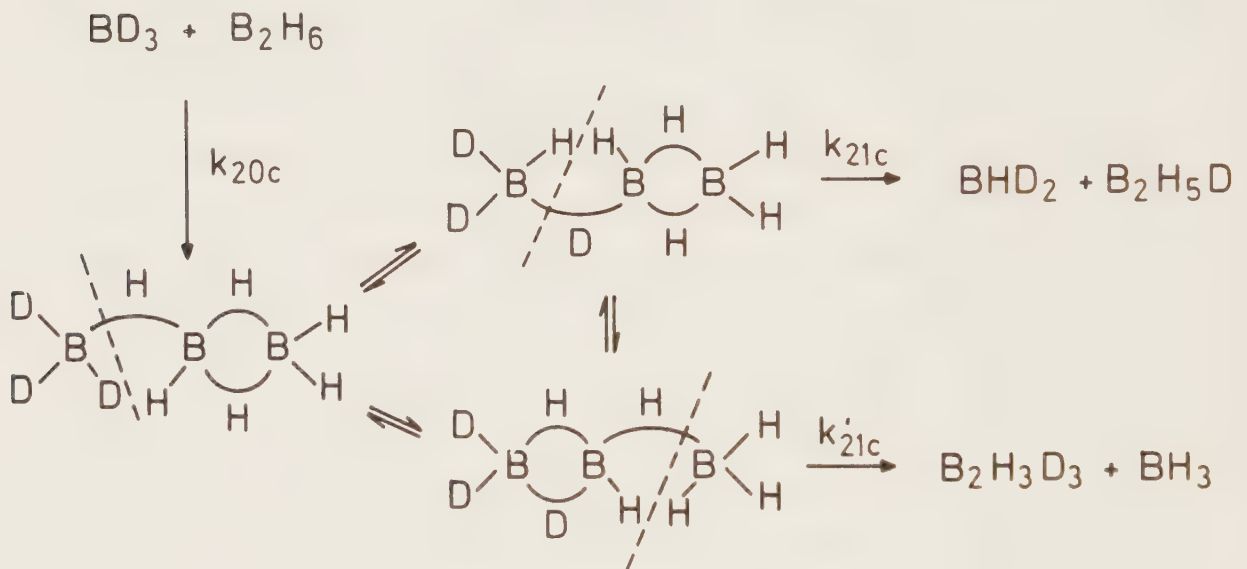


Abb. V.10: Ablauf der Reaktion vom Typ (V.2) $\text{BD}_3 + \text{B}_2\text{H}_6 = \text{BH}_3\text{D}_3 + \text{BH}_3$ im einzelnen; Isomerisierung des B_3H_9 -Komplexes

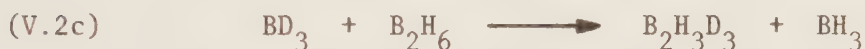
Als Beispiel ist die Reaktion (V.2c) $\text{BD}_3 + \text{B}_2\text{H}_6 = \text{B}_2\text{H}_3\text{D}_3 + \text{BH}_3$ in Abb. V.10 dargestellt. Es fällt auf, daß nur zwei Reaktionswege möglich sind, je nachdem, an welchem Ende der B_3H_9 -Komplex eine BH_3 -Gruppe abspaltet. Die Bildung von $\text{B}_2\text{H}_4\text{D}_2 + \text{BH}_2\text{D}$ ist im Falle der Reaktion (V.2c) nicht ohne größere Umlagerungen denkbar.

Aus der Reaktion (V.2b) von BHD_2 mit B_2H_6 entstehen $\text{B}_2\text{H}_4\text{D}_2$ und $\text{B}_2\text{H}_5\text{D}$ in analoger Weise.

Das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten k_2'/k_2 hängt von der Höhe der Energieschwelle für die interne Umlagerung in B_3H_9 ab. In dem Beispiel der Abb. V.10 kann das Molekül $\text{B}_3\text{H}_6\text{D}_3$ ebensogut isomerisieren, um $\text{B}_2\text{H}_3\text{D}_3$, als auch $\text{B}_2\text{H}_5\text{D}$ zu bilden. Es ist kein Grund ersichtlich, warum eine der beiden Reaktionen bevorzugt sein sollte, und so werden deren Energieschwellen als gleich angenommen. Im Rechenprogramm, das die beiden Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 anpassen soll, wird daher $k_2' = k_2$ gesetzt.

Ausgehend von der Information, die aus der Literatur verfügbar ist, wird nun eine Abschätzung von k_2 vorgenommen.

(1) In Lit. /35/ wurde der Deuterium-Austausch zwischen B_2D_6 und $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ untersucht und für die Reaktion



der Ausdruck $k_{2c} = 0,21 \sqrt{\frac{6}{K_c(\text{B}_2\text{D}_6)}}$ abgeleitet, in dem

$K_c(\text{B}_2\text{D}_6)$ die Dissoziationskonstante von B_2D_6 bedeutet.

Die Gleichgewichtskonstante von Diboran wird in Lit. /36/ mit

$$\lg K_p(\text{B}_2\text{H}_6) = 7,478 - \frac{6205}{T} \quad \left[K_p \text{ in atm} \right]$$

angegeben. Für 298 K errechnet man:

$$K_c(\text{B}_2\text{H}_6) = 1,85 \cdot 10^{-15} \text{ mol/l} .$$

Setzt man diesen Wert in den obigen Ausdruck ein, so erhält man:

$$k_{2c} = 1,2 \cdot 10^7 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (298 \text{ K}) .$$

Für B_2D_6 sollte die Dissoziationskonstante etwas größer sein, da es stärker als B_2H_6 in Boran-Moleküle dissoziiert ist /37/. Als Folge davon sollte k_{2c} kleiner werden.

(2) Nach Maybury und Koski /13/ erhält man den Ausdruck

$$k_{2c} = 10^{11,49} \cdot \exp\left(-\frac{7600}{RT}\right) \quad \text{lmol}^{-1} \text{s}^{-1} \quad ,$$

der zu $k_{2c} = 7,9 \cdot 10^5 \text{ lmol}^{-1} \text{s}^{-1} \quad (298 \text{ K})$ führt.

Dieser Wert weicht nicht so sehr von dem in Abschätzung (1) ab, muß jedoch wieder als zu niedrig angesehen werden.

(3) In Lit. /2/ wird auf Seite 188 die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion



berechnet zu: $\lg k_{2d} = 11,1 - \frac{4000}{4,575 T} \quad \left[k_{2d} \text{ in } \text{lmol}^{-1} \text{s}^{-1} \right] \quad ,$

und für 298 K zu : $k_{2d} = 1,47 \cdot 10^8 \text{ lmol}^{-1} \text{s}^{-1} \quad .$

Dieser Wert liegt um eine Größenordnung zu hoch. Es ist unklar, wie Frequenzfaktor und Aktivierungsenergie erhalten wurden.

Das experimentelle Ergebnis dieser Arbeit stimmt recht gut mit der Abschätzung (1) überein und ist identisch mit dem von Fridmann und Fehlner /28/ bestimmten Wert k_5 für die Additionsreaktion von BH_3 an B_2H_6 .

Nun zur Charakterisierung der laserinduzierten Diboran-Deuterierung als Kettenreaktion:

Was die in den Versuchen (I)...(V) beobachteten Kettenlängen betrifft, so entnimmt man der Tabelle V.1: $\text{KL(I)} < \text{KL(III)} < \text{KL(II)}$. Diese Sequenz erscheint vernünftig, da die B_2H_6 -Konzentration hier annähernd konstant gehalten ist, während der D_2 -Partialdruck in der genannten Reihenfolge ansteigt. Daraus muß man den Schluß ziehen, daß von (I) über (III) nach (II) mehr und mehr Kettenträger produziert werden, die die Kette immer länger werden lassen.

Für konstanten D_2 -Partialdruck und steigende B_2H_6 -Konzentration hingen stellt man fest: $KL(V) > KL(III) > KL(IV)$. Dieser umgekehrte Effekt ist wohl darauf zurückzuführen, daß die höhere B_2H_6 -Teilchendichte eine schnellere Abreaktion der BH_3 -Moleküle bewirkt, die ihrerseits wiederum die Anzahl der Kettenträger herabsetzt.

V.5.c) Die Quantenausbeute an lasererzeugtem BH_3 über die Addukt-
bildung mit PF_3

Obwohl noch mehrere Abfangversuche mit gereinigtem PF_3 durchgeführt werden müssen, bestätigen bereits die beiden beschriebenen Experimente qualitativ die Postulate, die für die Photolyse von reinem B_2H_6 und von B_2H_6/D_2 -Mischungen aufgestellt worden waren. Daß der Mittelwert der beiden experimentell bestimmten Quantenausbeuten für die laserinduzierte BH_3 -Erzeugung (1,87 und 2,18) bei 2,03 liegt, bestätigt auch quantitativ die Annahme von BH_3 als primären Photoprodukt, zumindest bei der gepulsten Anregung mit 193 nm.

V.6. Schlußfolgerung

Die vorangegangene Diskussion führt von der Photolyse des reinen Diborans ausgehend über dessen Deuterierung bis zur Abfangreaktion mit PF_3 immer deutlicher zu dem Schluß, daß bei der gepulsten UV-Anregung von B_2H_6 bei 193 nm im Primärschritt BH_3 entsteht. Die Ergebnisse sind nicht mit der Annahme einer $B_2H_5^{\bullet}$ -Radikalzwischenstufe verträglich. Damit wurde eine neue, relativ saubere Quelle für Boranmoleküle demonstriert.

Ferner konnte ein Beispiel für die Einleitung einer Kettenreaktion mit einem UV-Laser gezeigt werden.

V.7 Literatur

- /1/ W.N. Lipscomb "Boron Hydrides", W.A. Benjamin, N.Y. (1970)
- /2/ T.P. Fehlner in E.L. Muetterties, "Boron Hydride Chemistry",
Acad. Press, N.Y. (1975), S. 175-196
- /3/ R.T. Holzman, "The Chemistry of Boranes and Related Research",
Acad. Press, N.Y.-London (1967)
- /4/ a) L.H. Long, Progr. Inorg. Chem. 15, 1 (1972)
 b) L.H. Long, J. Inorg. Nucl. Chem. 32, 1097 (1970)
- /5/ T. Hirata und H.E. Gunning, J. Chem. Phys. 27, 477 (1957)
- /6/ W.C. Kreye und R.A. Marcus, J. Chem. Phys. 37, 419 (1962)
- /7/ M. Buffalini und J.E. Todd, J. Phys. Chem. 72, 3367 (1968)
- /8/ G. Herzberg, Molecular Spectra, Vol. III, Polyatomic Mole-
 cules, Van Nostrand Reinhold Co., N.Y. (1966), S. 545, 646
- /9/ E. Blum und G. Herzberg, J. Phys. Chem. 41, 91 (1937)
- /10/ W.C. Price, J. Chem. Phys. 16, 894 (1948)
- /11/ W. Fuß, Dissertation, Universität Frankfurt (1971)
- /12/ S.T. Elbert, S.D. Peyerimhoff und R.J. Buenker,
 Chem. Phys. 11, 25 (1975)
- /13/ P.C. Maybury und W.S. Koski, J. Chem. Phys. 21, 742 (1953)
- /14/ R.A. Marcus, J. Chem. Phys. 23, 1107 (1955)
- /15/ F.J. Norton, J. Amer. Chem. Soc. 71, 3488 (1949)
- /16/ J.F. Ditter, E.B. Klusmann, J.C. Perrine und I. Shapiro,
 J. Phys. Chem. 64, 1682 (1960)
- /17/ W. Jeffers, Chem. and Ind. (London) 1961, 431
- /18/ A.D. Norman und W.L. Jolly, Inorg. Synth. 11, 15 (1968)
- /19/ JANAF Thermochem. Tables, Washington, National Bureau of
 Standards (1971)
- /20/ P. Fehlner und W.S. Koski,
 J. Amer. Chem. Soc. 86, 2733 (1964)
- /21/ W.S. Koski, "Exchange Reactions",
 Proc. Symp. Upton, N.Y. (1965)
- /22/ G.W. Mappes, S.A. Fridmann und T.P. Fehlner,
 J. Phys. Chem. 74, 3307 (1970)

- /23/ W.L. Clinton und B. Rice, J. Chem. Phys. 29, 445 (1958)
- /24/ W.C. Swope, H.F. Schaefer III und D.R. Yarkony,
J. Chem. Phys. 73, 407 (1980) und dortige Literaturangaben
- /25/ A. Hasegawa und J. Sohma, Mol. Phys. 27, 399 (1974)
- /26/ T.P. Fehlner, J. Amer. Chem. Soc. 87, 4200 (1965)
- /27/ T.P. Fehlner und S.A. Fridmann, Inorg. Chem. 9, 228 (1970)
- /28/ S.A. Fridmann und T.P. Fehlner, Inorg. Chem. 11, 936 (1972)
- /29/ M.M. Kreevoy und J.E.C. Hutchins,
J. Amer. Chem. Soc. 94, 6371 (1972)
- /30/ G.A. Olah, P.W. Westerman, Y.K. Mo und G. Klopman,
J. Amer. Chem. Soc. 93, 7859 (1972)
- /31/ J.M. Pepperberg, T.A. Halgren und W.N. Lipscomb,
J. Amer. Chem. Soc. 98, 3442 (1976)
- /32/ C. Hoheisel und W. Kutzelnigg,
J. Amer. Chem. Soc. 97, 970 (1975)
- /33/ W.N. Lipscomb, Pure Appl. Chem. 39, 701 (1977)
- /34/ P.M. Curtis und R.F. Porter, Chem. Phys. Lett. 37, 153 (1976)
- /35/ P.C. Maybury und J.C. Larrabee, Inorg. Chem. 2, 885 (1963)
- /36/ K.R. Chien und S.H. Bauer, Inorg. Chem. 16, 867 (1977)
- /37/ R.E. Enrione und R. Schaeffer,
J. Inorg. Nucl. Chem. 18, 103 (1961)
- /38/ J.H. Clark und R.G. Anderson, Appl. Phys. Lett. 32, 46 (1978),
US-Patent 4,146,449 (1977)
- /39/ J. Al Sullivan, Los Alamos Scientific Laboratory Report
AP-DO-79:11 (1979)
- /40/ C.M. Humphries, A.D. Walsh und P.A. Warsop,
Disc. Far. Soc. 35, 148 (1963)
- /41/ S.A. Fridmann und T.P. Fehlner,
J. Phys. Chem. 75, 2711 (1971)
- /42/ A.B. Burg und Y.-C. Fu, J. Amer. Chem. Soc. 88, 1147 (1966)
- /43/ R.C. Taylor, R.W. Rudolph, R.J. Wyma und V.D. Dunning,
J. Raman Spectr. 2, 175 (1974)
- /44/ a) E.R. Lory, S.H. Bauer und T. Manuccia,
J. Phys. Chem. 79, 545 (1975)
b) K.R. Chien und S.H. Bauer, J. Phys. Chem. 80, 1405 (1976)

VI. VERSCHIEDENE KURZBEITRÄGE ZUR UV-LASER-PHOTOCHEMIE

Im letzten Teil dieser Arbeit soll an einigen Beispielen aufgezeigt werden, wie UV-Laser der Photochemie neue Perspektiven eröffnen können.

Die ersten drei Abschnitte handeln von der Photolyse einfacher ungesättigter Kohlenwasserstoffe in der Gasphase bei 193 nm. Äthylen (VI.1) und Benzol (VI.3) verhalten sich im wesentlichen wie in der Literatur beschrieben, doch werden wegen der hohen Intensität des ArF-Lasers verstärkt Radikalreaktionen beobachtet. Acetylen (VI.2), dessen photoinduzierter Zerfall in der Literatur (bei 185 nm) teils als molekular, teils als radikalisch dargestellt wird, scheint bei 193 nm ausschließlich über angeregte Moleküle zu reagieren.

Mit der Multiphotonenionisation des Benzols in flüssigem H_2O bei 249 nm (VI.4), die das Endprodukt Phenol ergab, wurde eine neue Variante der Photochemie (über Ionen) demonstriert.

Die bei 249 nm eingeleitete heterogene Reaktion von festem Schwefel mit Äthylengas führte nicht wie erwartet zum Äthylenepisulfid, sondern zu Schwefelwasserstoff.

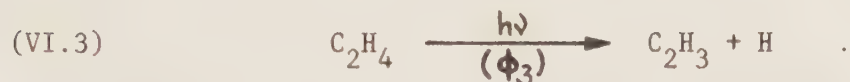
Diese fünf Themenkreise werden jedoch nur relativ kurz beschrieben, da sie nicht vollständig in alle möglichen Richtungen untersucht wurden, sondern z.T. aus zeitlichen Gründen unvollendet abgebrochen werden mußten.

Soweit es sich um Gasphasenexperimente handelt, gilt für die praktische Durchführung das in Teil V.2 Gesagte. (Die Substanzen wurden in einer Glaszelle mit Suprasil-Fenstern bestrahlt; die Analysen wurden in einem CVC-Flugzeit-Massenspektrometer durchgeführt. Für die Gas-handhabung wurde die schon früher beschriebene fettfreie Vakuumsapparat-ur benutzt.)

VI.1. Die Photolyse des Äthylens bei 193 nm

Nachdem einmal Lampen für das VUV-Gebiet zur Verfügung standen, wurden Verbindungen, die erst ab 200 nm merklich absorbieren, von zahlreichen Arbeitsgruppen untersucht. Dennoch gibt es selbst bei der Photolyse des einfachsten Olefins, C_2H_4 , noch zahlreiche Unklarheiten.

Bei den Anregungs-Wellenlängen 121,6 nm, 147,0 nm, 163,4 nm, 184,9 nm und 193,1 nm werden die drei Primärschritte beobachtet /3-10/:



Tab. VI.1 zeigt die relativen Quantenausbeuten dieser drei Schritte für verschiedene Wellenlängen.

λ [nm]	ϕ_1^{rel}	ϕ_2^{rel}	ϕ_3^{rel}	ϕ_{ges}^{abs}	Lit.
122	0,25	0,75	-	(1,00)	/3/
147	0,45	0,54	0,01	(1,00)	/8/
	0,38			0,93	/5/
163	0,47	0,48	0,05	(1,00)	/8/
	0,53			0,72	/5/
185	0,53	0,33	0,14	(1,00)	/8/
	0,59			0,64	/5/
	0,66	0,19	0,15	1,04	/4/
193	0,81		0,19	0,42	/5/

Tab. VI.1: Relative Quantenausbeuten der 3 Primärschritte bei der C_2H_4 -Photolyse nach der Literatur. Es gilt:

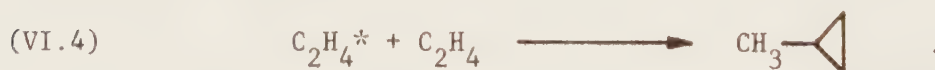
$\phi_{ges}^{abs} = \phi_1^{abs} + \phi_2^{abs} + \phi_3^{abs}$, außer wenn der Wert für ϕ_{ges}^{abs} eingeklammert ist. Dann wurden nur relative Quantenausbeuten gemessen ($\phi_{ges}^{abs} = 1,00$). In den anderen Fällen können die absoluten Quantenausbeuten durch $\phi_i^{abs} = \phi_i^{rel} \cdot \phi_{ges}^{abs}$; $i = 1,2,3$ berechnet werden

Als Produkte werden H_2 , C_2H_2 , $n-C_4H_{10}$, $1-C_4H_8$, C_2H_6 , $1-C_6H_{12}$, und Spuren anderer Kohlenwasserstoffe gefunden, Tab. VI.2 bietet eine Übersicht.

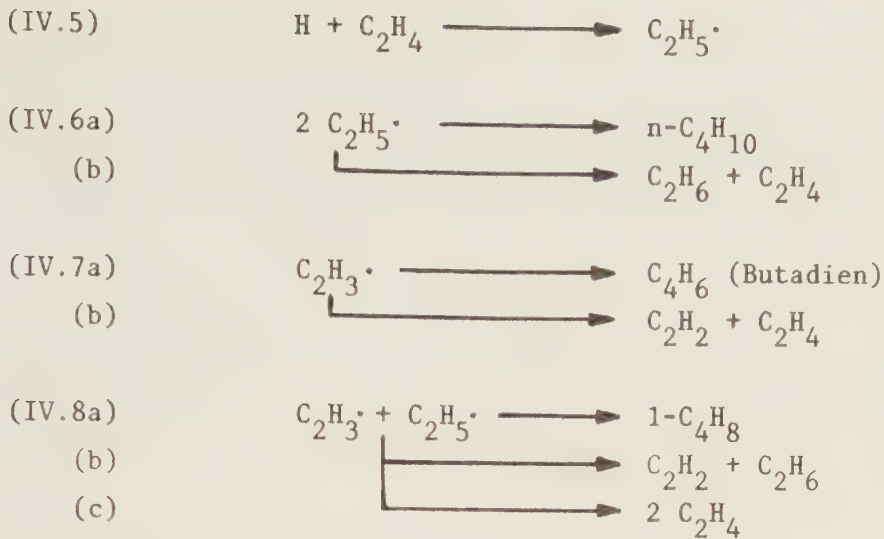
λ [nm]	C_2H_2	C_4H_{10}	C_3H_8	C_2H_6	$1-C_4H_8$	C_3H_6	$1-C_5H_{10}$	$1-C_6H_{12}$	H_2	Lit.
147	0,93	0,50	-	0,09	0,007	-	-	-	0,40	/5/
163	0,70	0,27	0,0035	0,05	0,014	-	-	-	0,44	/5/
185	0,64	0,20	0,008	0,039	0,058	0,001	0,01	-	0,44	/5/
	0,88	0,18	-	0,12	0,04	0,01	0,03	0,08	0,74	/4/
193	0,40	0,045	-	0,02	0,015	-	-	-	-	/5/

Tab. IV.2: Absolute Quantenausbeuten der Photolyse-Produkte von C_2H_4 nach der Literatur.

Wird C_2H_4 mit 2 % O_2 (als Fänger für Vinylradikale) bei 122 nm photolytisiert /3/, so erhält man wieder C_2H_2 als Hauptprodukt und geringe Mengen an Allen (C_3H_4) und Methylcyclopropan ($CH_3-C_3H_5$). Dieser Unterschied zu den anderen Photolysen (Tab. IV.2) spricht für die Existenz eines molekularen Mechanismus:



Bei den anderen Wellenlängen wird nach den Primärschritten (IV.1-3) i.a. folgender Mechanismus der C_2H_4 -Photolyse angenommen /4-9/:



Die Primärreaktionen (IV.1-3) scheinen nur "Bruttoprozesse in einem System von einzelnen Reaktionsschritten" zu sein /5/, wobei mehrere angeregte Zustände des C_2H_4 offenbar eine Rolle spielen. Abb. VI.1 zeigt die Lage der Energieniveaus von C_2H_4 und Abb. IV.2 das wahrscheinliche Zerfallsschema /5/.

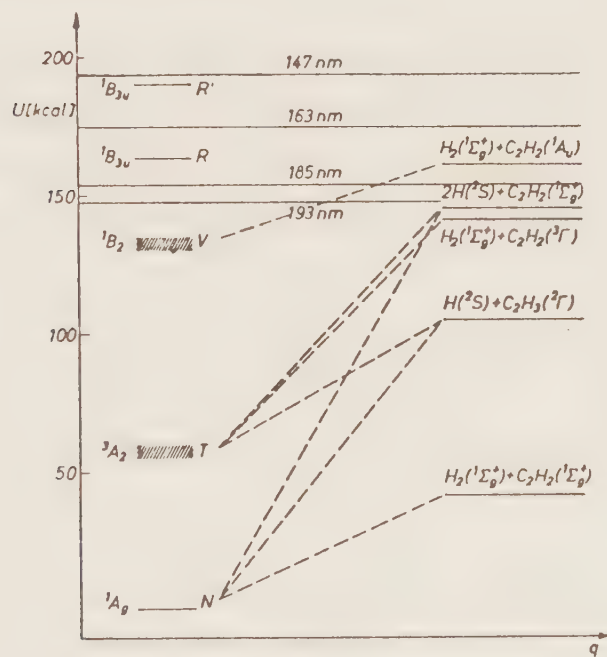


Abb. VI.1: Lage der C_2H_4 -Energieniveaus, nach Potzinger et al. /5/

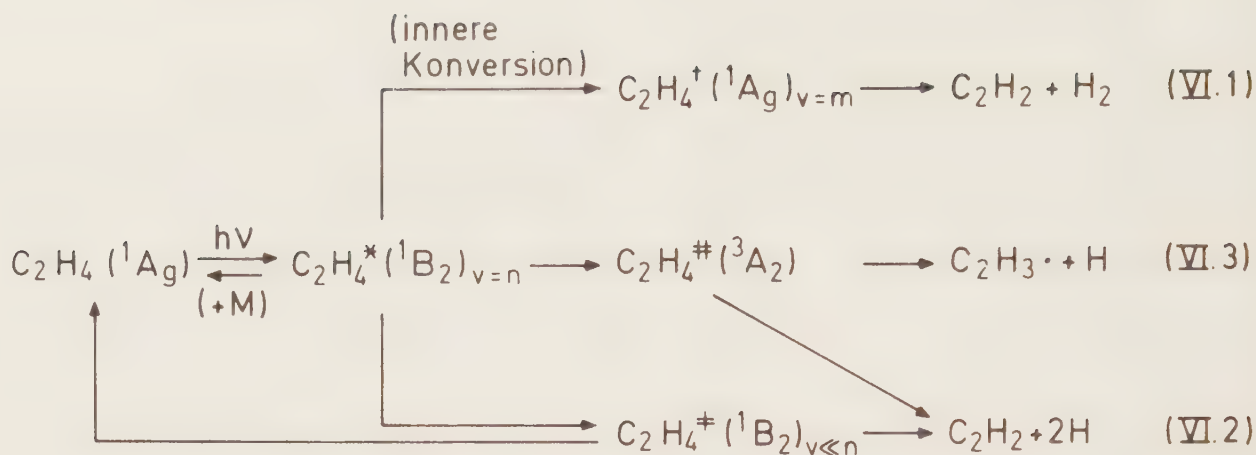


Abb. VI.2: Schema des C_2H_4^* -Zerfalls, nach Potzinger et al. /5/

Bei allen Wellenlängen zwischen 147 und 193 nm dürfte Äthylen vom ${}^1\text{A}_g$ -Grundzustand (N) in den ersten erlaubten Singulettzustand ${}^1\text{B}_2$ (V) angeregt werden ($\pi^* \leftarrow \pi$), eine C-C-Spaltung ist nicht möglich.

In diesem Zustand gehört C_2H_4^* zur D_{2d} -Punktgruppe, d.h. die beiden CH_2 -Gruppen stehen senkrecht zueinander. Je nachdem, wieviel Überschußenergie das $\text{C}_2\text{H}_4^* ({}^1\text{B}_2)$ enthält, geht es durch innere Konversion in ein hohes Schwingungsniveau des Grundzustandes ${}^1\text{A}_g$ über und zerfällt spontan monomolekular in $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2$ (1), oder es wechselt in den niedrigsten Triplettzustand ${}^3\text{A}_2$, von dem aus es in Vinylradikale ($\text{C}_2\text{H}_3\cdot$) und H-Atome dissoziiert (3). Außerdem kann es in einen niedrigeren Schwingungszustand des ${}^1\text{B}_2$ -Systems relaxieren und von dort aus wahrscheinlich unter Prädissoziation zu C_2H_2 und H-Atomen zerfallen (2).

Diesen Elementarschritten folgen nun die Reaktionen (VI.5-8). Die Photolyse von $\text{C}_2\text{H}_4/\text{C}_2\text{D}_4$ -Gemischen bei 147 nm /11/ ergab isotopenreines C_2H_2 und H_2 bzw. D_2 , woraus gefolgert wurde, daß diese Verbindungen durch molekulare Prozesse entstanden waren und daß die H-Atome aus (VI.2) und (VI.3) durch überschüssiges C_2H_4 zu Äthylradikalen abgefan-

Es wurde eine V2A-Zelle mit Innendurchmesser 35 mm, Länge 10 cm und zwei Suprasil-Fenstern verwendet. Bei hoher absorbiertener Energie bildete sich auf den Fenstern ein schwarzer Belag. Die Produktanalyse erfolgte massenspektrometrisch mit Ne als internem Standard.

Als Produkte wurden H_2 , C_2H_2 , C_4H_{10} , C_3H_8 , C_2H_6 , C_4H_2 , CH_4 und $i-C_5H_{12}$ beobachtet, deren Verlauf in Abhängigkeit von der absorbierten Energie aus den Abb. VI.3-5 zu ersehen ist. Mit Ausnahme von Diacetylen (C_4H_2) wurde das CVC-Flugzeit-Massenspektrometer für alle genannten Gase gegen das Massensignal 20 von Ne quantitativ geeicht. Für C_4H_2 wurde die Ionisierungswahrscheinlichkeit von C_2H_2 übernommen. In Tab. VI.3 sind die gemessenen Quantenausbeuten unter den verschiedenen experimentellen Bedingungen dargestellt. Die quantitative H_2 -Bestimmung erwies sich wegen der Unempfindlichkeit des Massenspektrometers als problematisch und ist mit einer hohen Unsicherheit behaftet.

Nr.	Photolyse-Bedingungen	C_2H_2	C_4H_{10}	C_3H_8	C_2H_6	C_4H_2	CH_4	$i-C_5H_{12}$	C_2H_4	H_2
1	C_2H_4 (100 T.)	0,33	0,090	0,072	0,057	0,029	0,018	0,007	1,7	0,61
2	C_2H_4 (95 T.) + H_2 (78 T.)	0,047	0,035	0,037	0,025	0,022	0,008	-	0,4	-
3	C_2H_4 (95 T.) + CO(263 T.)	0,11	0,065	0,050	0,030	0,024	-	-	1,4	-

Tab. VI.3: Beobachtete Quantenausbeuten bei der C_2H_4 -Photolyse mit ArF-Laserphotonen. In den Abb. VI.3-5 ist der Prozentsatz an Produkten, bezogen auf die C_2H_4 -Anfangskonzentration, gegen die absorbierte Energie aufgetragen

Die beobachteten Photolyseprodukte sind im wesentlichen mit denen der Blitzlampenanregung /13/ identisch, wie auch die Analogie zwischen den Experimenten nahelegt. Aber die Bildung von C_4H_2 und $i-C_5H_{12}$ ist bisher nicht beobachtet worden. Für beide Substanzen war wohl die spezielle Anregung mit UV-Laserlicht ausschlaggebend.

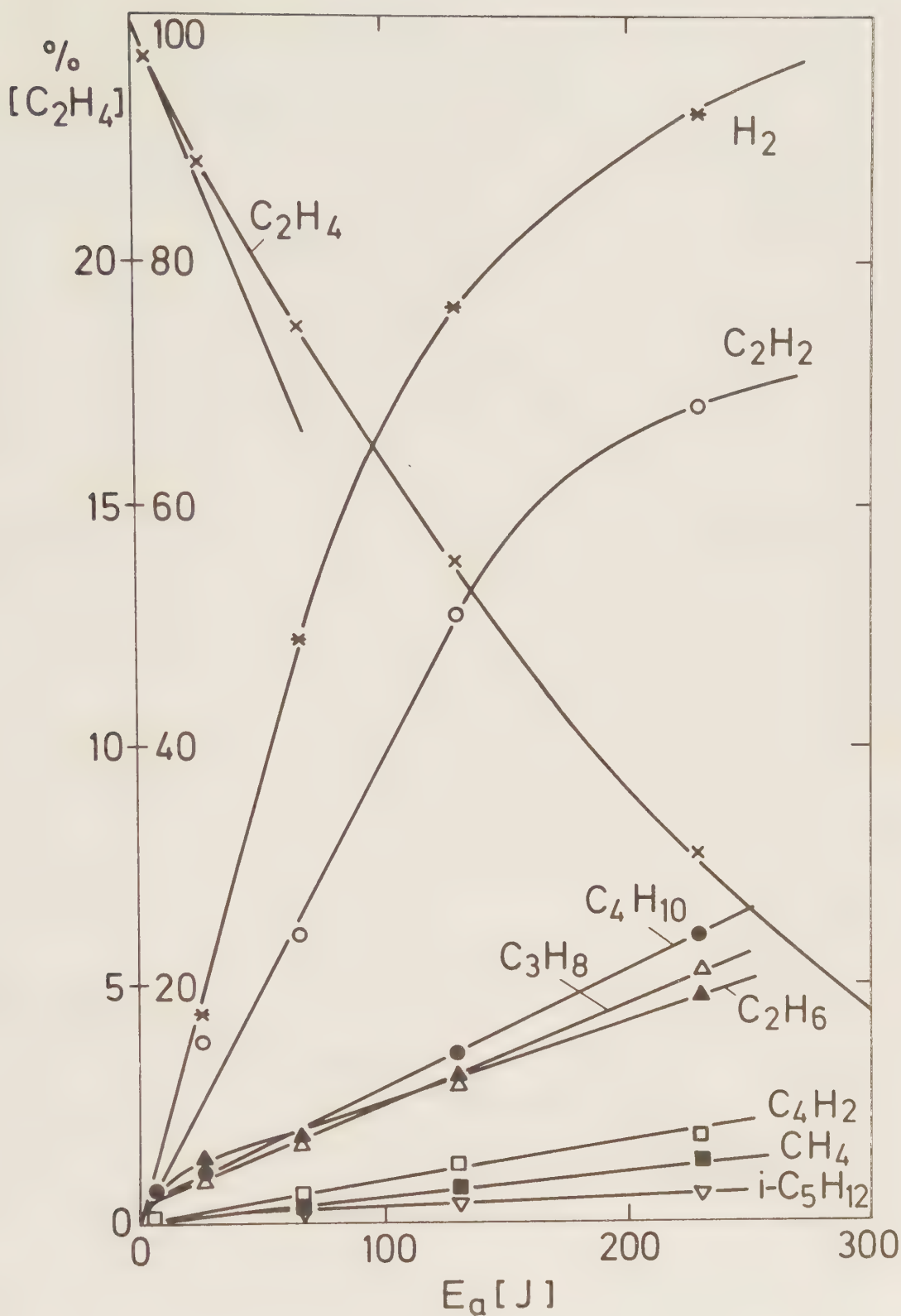


Abb. VI.3: ArF-Laserphotolyse von C_2H_4 (100 Torr);
Zunahme der Produkte (linke Skala) und C_2H_4 -Abnahme
(rechte Skala), bezogen auf die C_2H_4 -Anfangskonzentration,
als Funktion der absorbierten Energie

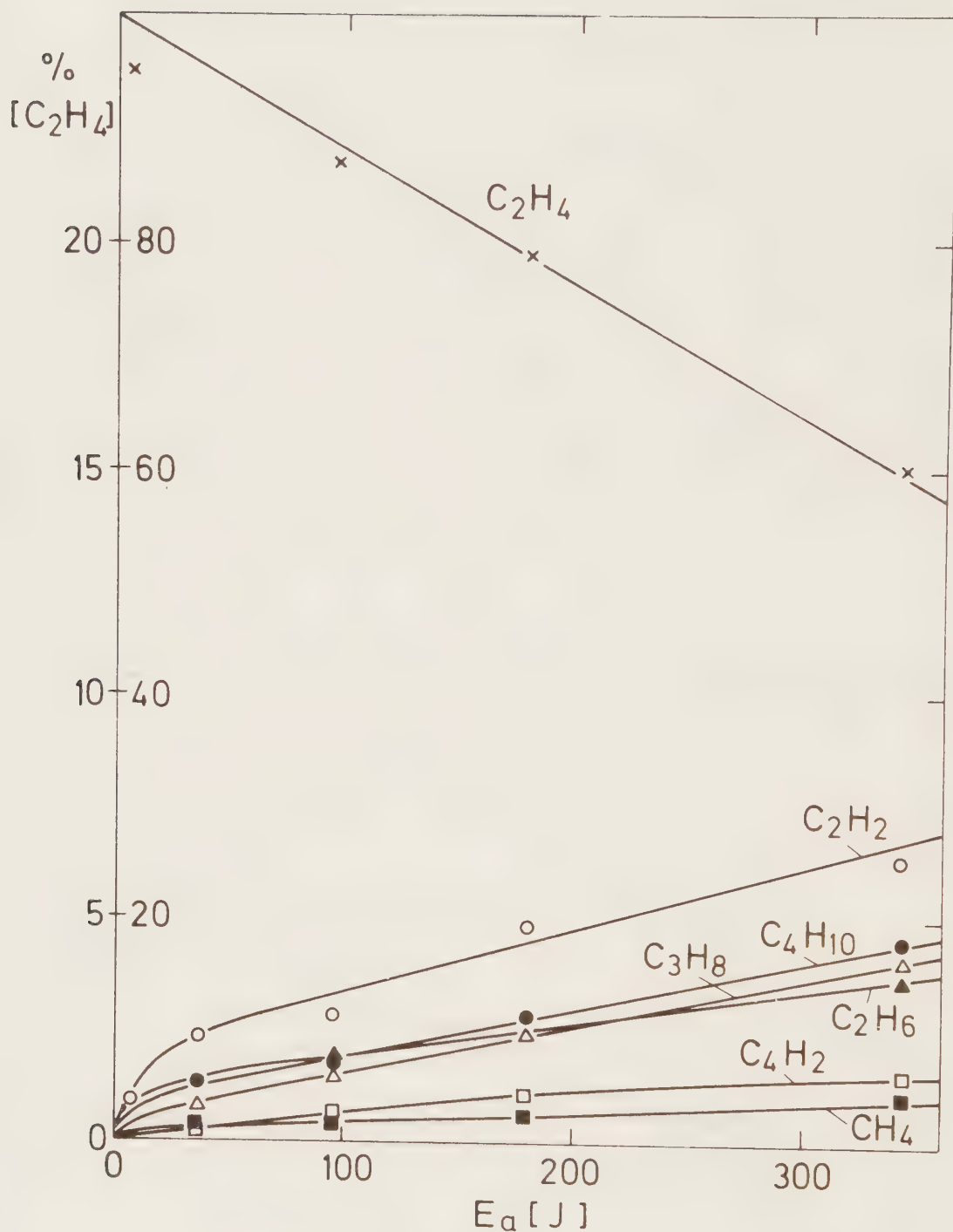


Abb. VI.4: ArF-Laserphotolyse von C_2H_4 (95 Torr) mit H_2 (78 Torr); Zunahme der Produkte (linke Skala) und C_2H_4 -Abnahme (rechte Skala), bezogen auf die C_2H_4 -Anfangskonzentration, als Funktion der absorbierten Energie

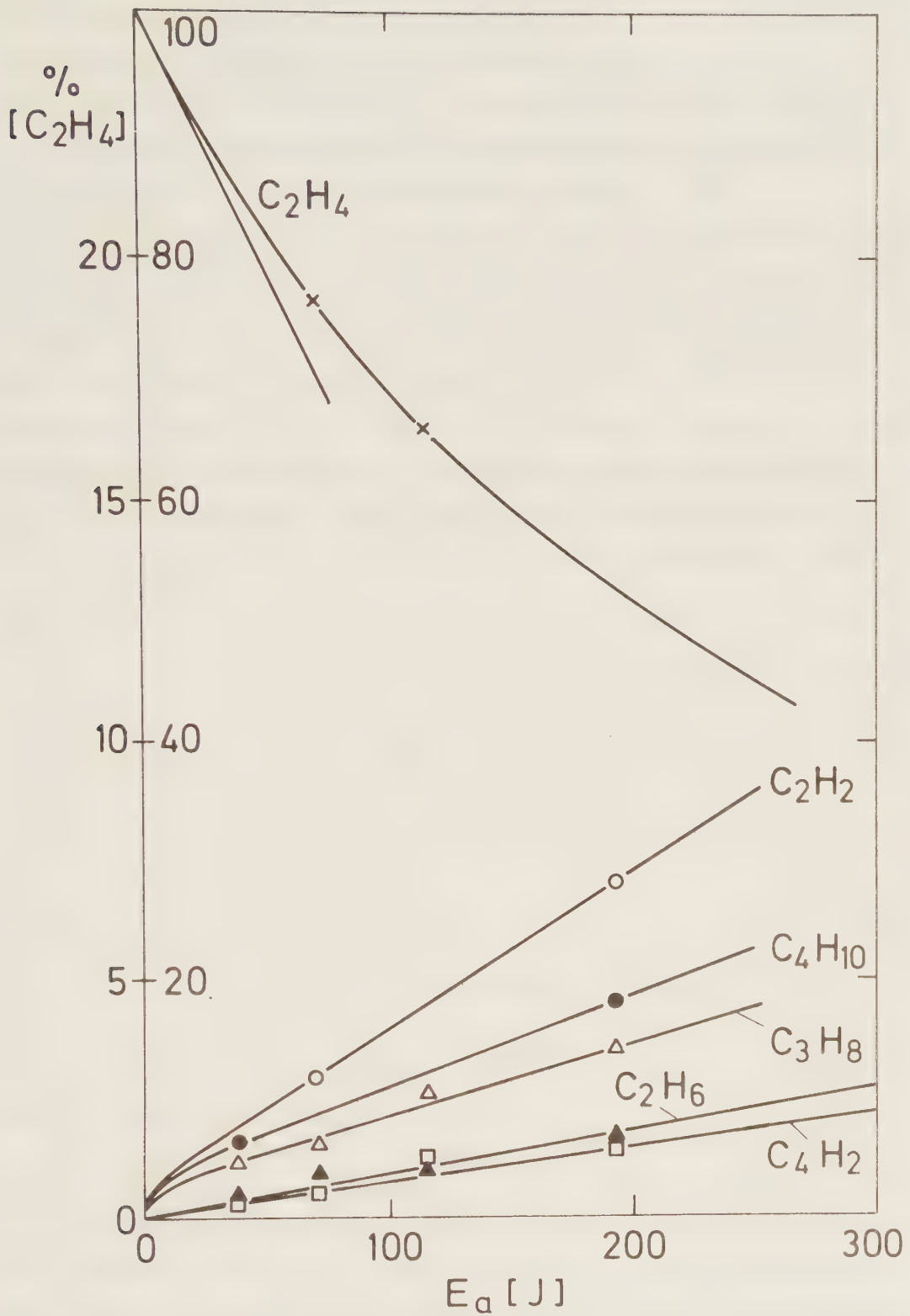


Abb. VI.5: ArF-Laserphotolyse von C_2H_4 (95 Torr) mit CO (263 Torr); Zunahme der Produkte (linke Skala) und C_2H_4 -Abnahme (rechte Skala), bezogen auf die C_2H_4 -Anfangskonzentration, als Funktion der absorbierten Energie

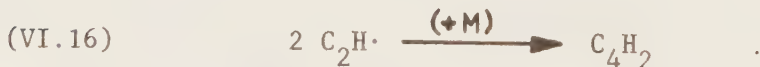
Diacetylen könnte sekundär durch Anregung von zuvor gebildetem C_2H_2 entstehen, aber die lineare Abhängigkeit seiner Bildung von der absorbierten Energie (s. Abb. VI.3-5) läßt es als Primärprodukt erscheinen. Zur Klärung dieses Rätsels muß noch einmal das Zerfallsschema von $C_2H_4^*$, Abb. IV.2 und die Literaturstelle /14/ zu Rate gezogen werden.

In Lit. /14/ wurde C_2H_4 in einer Neon-Matrix bei 4 K mit ArF-Laserstrahlung angeregt. Es konnte jedoch keine Fluoreszenz dieses Moleküls beobachtet werden, nur Acetylen-Fluoreszenz ! Im Zusammenhang mit Abb. IV.2 drängt sich die Schlußfolgerung auf, daß demnach die innere Konversion von $C_2H_4^*(^1B_2)_{v=n}$ zu $C_2H_4^\dagger(^1A_g)_{v=m}$ in kürzester Zeit ($\leq 10^{-9}$ s) vor sich geht und anscheinend durch kein Mittel zu verhindern ist. Es folgt die spontane Dissoziation in $C_2H_2 + H_2$. In dem hier beschriebenen Photolyseexperiment dauert der Laserpuls etwa 10 ns an und findet also nicht nur Grundzustandsäthylen $C_2H_4(^1A_g)_{v=0}$, sondern auch $C_2H_4^\dagger(^1A_g)_{v=m}$ und C_2H_2 aus Reaktion (VI.1) vor.

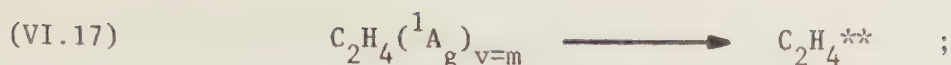
Nun könnte C_2H_2 direkt elektronisch angeregt werden und über folgende Mechanismen C_4H_2 bilden:



beziehungsweise



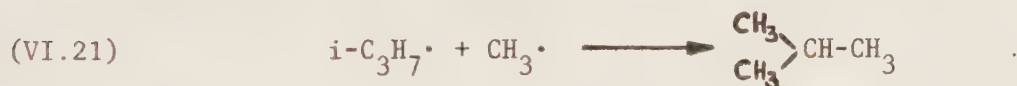
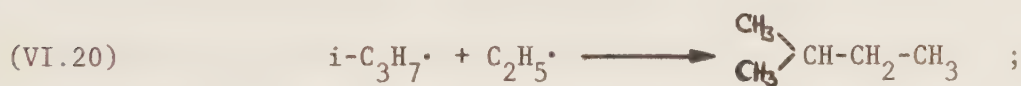
Da C_4H_2 bei der Photolyse mit geringer Lichtintensität nicht beobachtet wird /3-12/, nicht einmal bei Blitzlichtanregung /13/, muß die hohe Intensität des UV-Lasers in einem recht engen Spektralbereich hier eine Rolle spielen. So könnte $C_2H_4^\dagger(^1A_g)_{v=m}$ ein weiteres Photon absorbieren und in hoch angeregtes $C_2H_4^{**}$ übergehen, das nun ein $C_2H_2^*$ -Fragment mit internem Energieüberschuß hinterläßt:



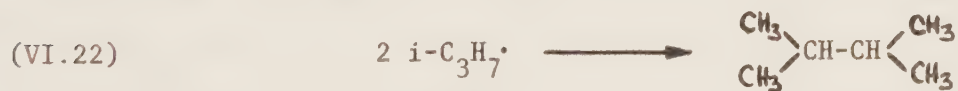
Dieses angeregte $C_2H_2^*$ -Fragment könnte nun seinerseits gemäß den Reaktionen (VI.14) oder (VI.15,16) Diacetylen bilden.

Im Hinblick auf den folgenden Abschnitt VI.2 dieser Arbeit wird dem molekularen Prozeß der Vorzug gegeben. Nimmt man den hier im Gegensatz zur Literatur beobachteten Überschuß von H_2 gegenüber C_2H_2 ($[C_2H_2]/[H_2] = 0,54$) trotz der erwähnten Unsicherheit der H_2 -Messung als real an, könnte dies ebenfalls Reaktion (VI.14) stützen.

Das Auftreten kleiner Mengen (ca. 2 % aller gebildeten Kohlenwasserstoffe) von iso-Butan und iso-Pentan kann bei der zweifellos hohen Konzentration an Radikalen während des Laserpulses auf folgende Reaktionen zurückgeführt werden:



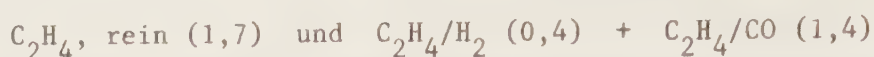
Auch die Dimerisierung



zu 2,3-Dimethylbutan ist möglich, aber die Menge wäre unter den gegebenen Bedingungen nicht mehr nachweisbar.

Je nachdem, ob und welche Fremdgase dem C_2H_4 zugesetzt wurden, änderten sich die Quantenausbeuten des C_2H_4 -Zerfalls. Das reine Äthylen zersetzte sich mit der höchsten Quantenausbeute von $\phi = 1,7$. Demnach stellt C_2H_4 im Grundzustand kein gutes Löschgas für die eigenen angeregten Zustände dar. Der Zusatz von H_2 (Unterschuß!) bewirkte einen empfindlichen Rückgang sowohl des C_2H_4 -Zerfalls (Quantenausbeute $\phi = 0,4$) als auch der C_2H_2 -Produktion ($\phi = 0,047$ gegenüber $\phi = 0,33$ ohne Zusatz). CO im Überschuß hatten einen weitaus kleineren Effekt: C_2H_4 wurde mit $\phi = 1,4$ abgebaut und C_2H_2 mit $\phi = 0,11$ erzeugt.

Nimmt man die Übereinstimmung der Quantenausbeute beim Äthylenzerfall



nicht als bloßen Zufall, so könnte dies bedeuten, daß jedes der beiden Zusatzgase je einen angeregten Zustand des Äthylens selektiv löscht.

Unter der Annahme, die Löschaktion des Wasserstoffs bestehe vorwiegend in einer Verstärkung der Schwingungsrelaxation seiner Stoßpartner,

sollte der Kanal (VI.1) in Abb. VI.2 völlig gesperrt sein, indem $\text{C}_2\text{H}_4^{\uparrow} (^1\text{A}_g)_{v=m}$ zu $\text{C}_2\text{H}_4 (^1\text{A}_g)_{v=0}$ desaktiviert wäre. Auch der $\text{C}_2\text{H}_4^{\uparrow} (^1\text{B}_2)_{v \leftarrow n}$ -Zustand kann als gelöscht angesehen werden, während der primär angeregte Zustand $\text{C}_2\text{H}_4^* (^1\text{B}_2)_{v=n}$ wahrscheinlich deswegen - in Übereinstimmung mit Lit. /14/ - nicht gelöscht wird, weil er ohnehin nur für extrem kurze Zeit lebt. Er wird anscheinend sehr schnell durch innere Konversion, "Intersystem Crossing" und Relaxation in drei längerlebige, etwas schwächer angeregte Zustände überführt, die nun gelöscht werden können. Damit wäre unter H_2 -Zusatz nur noch die Reaktion (VI.2) des Triplett-Zustandes möglich, die ungefähr 1/4 der C_2H_4 -Gesamtreaktion ausmachte.

Beim Zusatz von CO liegt die Vermutung nahe, daß besonders der Triplett-Zustand gelöscht wird und die beiden anderen Kanäle (VI.1) und (VI.2) offen bleiben, die nun im Durchschnitt für die restlichen 3/4 des C_2H_4 -Zerfalls aufkommen.

Es ist nicht völlig auszuschließen, daß bei der Bestrahlung des $\text{C}_2\text{H}_4/\text{CO}$ -Gemisches Verbindungen wie Aldehyde oder Ketone gebildet wurden. Deren Massensignale wären von denen der hier genannten Kohlenwasserstoffe nicht zu unterscheiden gewesen. Zwei Argumente sprechen jedoch gegen diese Möglichkeit: Erstens wurde auch mit H_2 keine chemische Reaktion beobachtet und zweitens absorbieren Carbonylverbindungen das Anregungslicht weit kräftiger als etwa C_2H_4 oder C_2H_2 .

Bei der Kompliziertheit des Problems müßten noch weitere Experimente unter den verschiedensten Anfangsbedingungen durchgeführt werden, um genaue und sichere Aussagen zu ermöglichen. Es sollte hier jedoch nur kurz eine mögliche Anwendung für einen UV-Laser dargestellt werden.

Daher mußte die vorangegangene Diskussion leider etwas vage bleiben.

VI.2. Die Photolyse des Acetylens bei 193 nm

Da bei der C_2H_4 -Photolyse im vorigen Abschnitt Diacetylen (C_4H_2) möglicherweise durch sekundäre Anregung von zuvor gebildetem C_2H_2 erzeugt worden war, wurde nun auch die direkte Photolyse von C_2H_2 untersucht.

Obwohl in der Literatur zahlreiche Studien über die direkte und die sensibilisierte C_2H_2 -Photolyse vorliegen /17-29/, ist man sich über den Mechanismus noch nicht einig. Man erhält als gasförmige Produkte: Diacetylen, Benzol, Äthylen, Vinylacetylen ($CH_2=CH-C\equiv CH$) und Wasserstoff. Erschwert wird die Analyse vor allem durch die Druckabhängigkeit einiger Quantenausbeuten, besonders der des Acetylen-Zerfalls.

Tab. VI.4 zeigt einige Quantenausbeuten, die Zelikoff und Aschebrand /17/ bei 185 nm erhalten haben.

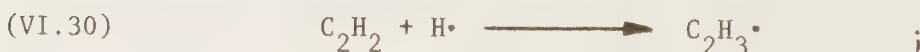
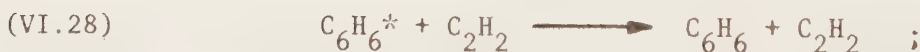
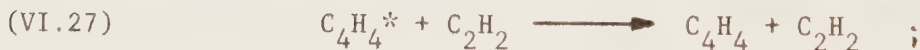
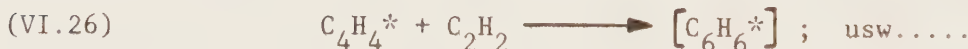
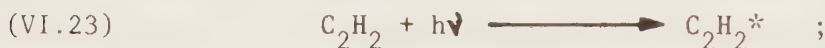
$P_0(C_2H_2)$ [Torr]	H_2	C_2H_4	C_4H_2	C_4H_4	C_6H_6	C_2H_2
1,67	0,039	0,049	0,106	0,009	0,008	2
4,95	0,020	0,032	0,122	0,011	0,031	5
11,7	0,022	0,039	0,132	0,017	0,080	-
74,0	-	0,047	0,125	0,016	0,170	15

Tab. VI.4: Quantenausbeuten bei der C_2H_2 -Photolyse bei 185 nm, nach Zelikoff und Aschenbrand /17/

Die Quantenausbeuten für C_2H_4 , C_4H_2 , C_4H_4 und H_2 zeigen nur geringe Druckabhängigkeit, während die für C_6H_6 mit dem Druck stark zunimmt. Die Quantenausbeute für den C_2H_2 -Zerfall ist immer größer als 1,0 und nimmt mit steigendem Druck sehr hohe Werte an. Dieser Effekt spricht für einen hohen Anteil von Polymerisation an den photochemischen Reaktionen.

Bei 185 nm besteht das Absorptionsspektrum des Acetylens aus einem kontinuierlichen und einem strukturierten Anteil /15/, so daß man Radikale und zusätzlich elektronisch angeregte Moleküle erzeugt. Dies kompliziert natürlich erheblich die Aufklärung des Mechanismus. Foo und Innes /16/ fanden heraus, daß beim Acetylen zusätzlich zum $\tilde{A}(^1A_u) \leftarrow \tilde{X}(^1\Sigma_g^+)$ -System ein zweites Absorptionssystem $\tilde{B}(^1B_n) \leftarrow \tilde{X}(^1\Sigma_g^+)$ mit diffusen Banden einsetzt.

Stief et al. /18/ haben später die C_2H_2 -Photolyse bei 147,0 und 123,6 nm im Druckbereich weniger Torr untersucht. Sie beobachteten bei 123,6 nm und 50 mTorr C_2H_2 eine Emission, die sie den C_2 -Swan-Banden zuordneten und eine Verringerung der Quantenausbeute des C_2H_2 -Zerfalls für die Zugabe von Inertgasen. Daraus folgerten sie, daß ein langlebiger, elektronisch angeregter Zustand des Acetylens gebildet werde, der einerseits zu $C_2^* + H_2$ zerfallen oder durch Stöße mit Fremdgasatomen deaktiviert werden könne. Die Autoren schlagen den folgenden Mechanismus vor, der im wesentlichen auf angeregten Molekülen beruht und auch die Ergebnisse von Zelikoff und Aschenbrand /17/ erklärt:



Vinylacetylen und Benzol sollen danach über die Reaktion angeregter Moleküle, Diacetylen über Radikale entstehen. Becker et al. /19/ schrieben die beobachtete Fluoreszenz bei der C_2H_2 -Photolyse nicht mehr dem C_2^* zu, sondern einem primär photolytisch gebildeten Molekül, wie C_2H^* oder $C_2H_2^*$, und Okabe /20/ legte die Zuordnung auf angeregte C_2H^* -Radikale fest. Kürzlich beobachtete Brus /14/ die Fluoreszenz von $C_2H_2^*$, indem er C_2H_4 in einer Edelgasmatrix bei 4 K mit dem ArF-Laser (193,3 nm) bestrahlte. McDonald et al. /21/ haben gasförmiges C_2H_2 mit dem fokussierten ArF-Laser bestrahlt und eine sehr geringe Fluoreszenzausbeute (10^{-6}) für $C_2H_2^*$ gefunden. Dagegen wurden die Emission von CH^* und mehrere Bandensysteme von C_2^* beobachtet. Diese angeregten Moleküle sind aber höchstwahrscheinlich durch sequentielle Zweiphotonenabsorption von C_2H_2 oder auch durch sekundäre Anregung von C_2H^* entstanden. Abb. VI.6 zeigt das Energieniveauschema des Acetylens und seiner Fragmente.

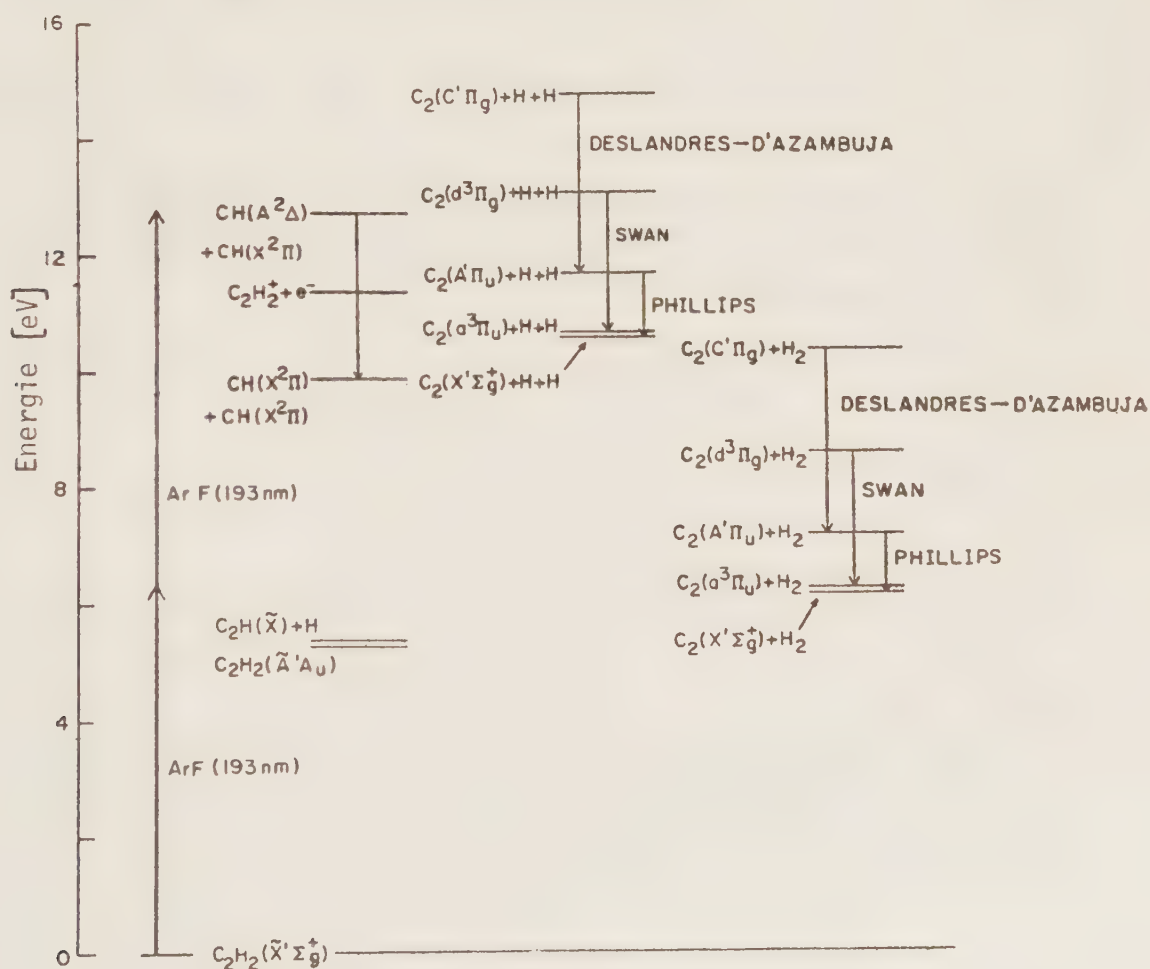


Abb. VI.6: Energieniveauschema von C_2H_2 , nach McDonald et al. /21/

Takita et al. /22/ photolysierten C_2H_2 zwischen 2 und 63 Torr bei 147,0 nm und fanden, daß die Bildung des Diacetylens parallel verlaufen muß mit der Entstehung von Zwischenverbindungen, die Äthylen, 1,3-Butadien und Vinylacetylen ergeben. Sie schließen die Reaktion



und die Rekombination zweier C_2H -Radikale (VI.31) aus, erklären die C_4H_2 -Erzeugung durch die sehr schnelle Reaktion /23/



Das Auftreten von 1,3-Butadien wird vor allem durch folgendes Schema erklärt



Tsukada und Shida /24/ regten C_2H_2/C_2D_2 -Gemische bei Drucken bis 100 Torr mit 185 nm an und konnten ihre Ergebnisse mit einem molekularen Mechanismus erklären:



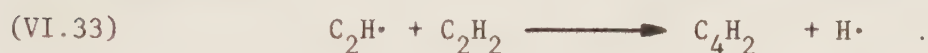
Das Symbol $\ddagger$ soll niedriger angeregte Zustände kennzeichnen. Weiter sollen die Reaktionen (VI.29) und (VI.31) ablaufen, d.h. C_4H_2 soll über die Radikal-Dimerisierung entstehen.

Laufer und Bass /25/ untersuchten mit der Blitzlichtphotolyse des Acetylens im Bereich von 25...75 mTorr unter Zusatz von 700 Torr He die Rolle der $C_2H\cdot$ -Radikale. Sie fanden Diacetylen als Hauptprodukt und Spuren von Propin (Methylacetylen) und Allen. Ein möglicher Vorläufer dieser Produkte ist $CH_2\dot{\cdot}$, das aus



für $\lambda < 135,9$ nm hervorgegangen sein kann.

Die dominierende Reaktion, die zu C_4H_2 führte, konnte identifiziert werden als:



Die Geschwindigkeit wurde zu: $k_{33} = 2,1 \cdot 10^{10} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ermittelt, während die Konkurrenzreaktion mit Wasserstoff



nur 1/500 so schnell ablaufen soll.

Lange und Wagner /23/ haben die Geschwindigkeiten der beiden Reaktionen auf andere Weise gemessen und geben die Werte:

$$k_{33} = 3 \cdot 10^{10} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad ;$$

$$k_{38} = 1 \cdot 10^8 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad \text{an.}$$

Auch über die Quecksilber-sensibilisierte Photolyse gibt es gegenteilige Meinungen. Als Produkte erhält man (außer Polymeren): Benzol, Diacetylen, Vinylacetylen, Wasserstoff und Cyclooctatetraen. Während Tsukuda et al. /26,28,29/ die Bildung verschiedengradig deuterierter Benzole der mit $Hg(^3P_1)$ sensibilisierten C_2H_2/C_2D_2 -Mischungen zumindest teilweise über angeregte Moleküle interpretieren, schließt LeRoy /27/ diese Möglichkeit ganz aus und erklärt die Ergebnisse mit einem Radikalmechanismus.

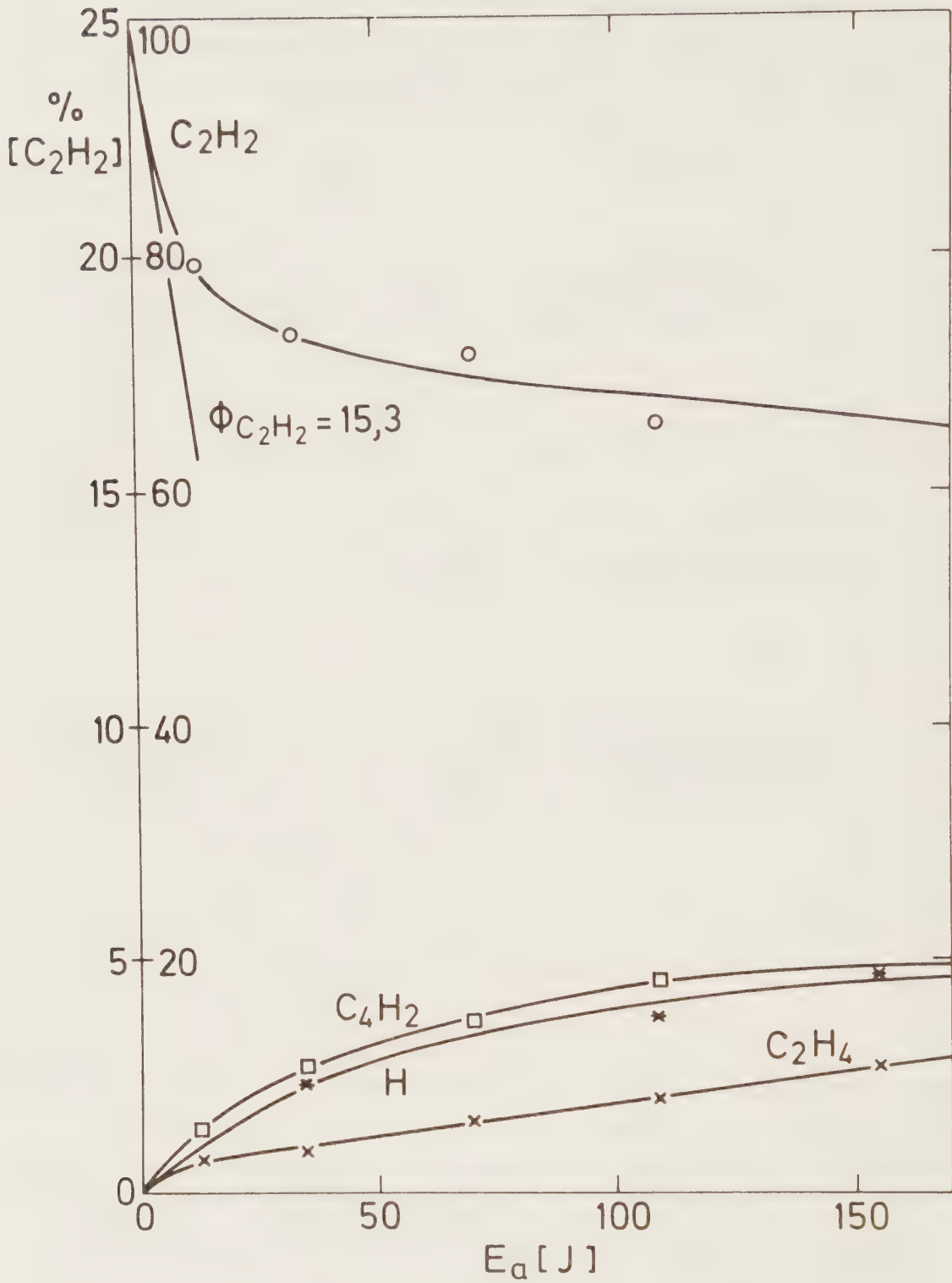


Abb. VI.7: ArF-Laserphotolyse von C_2H_2 (93 Torr);
Zunahme der Produkte (linke Skala) und C_2H_2 -Abnahme
(rechte Skala), bezogen auf die C_2H_2 -Anfangskonzentration, als Funktion der absorbierten Energie

Im folgenden wird dargestellt, welchen Beitrag die Photolyse des Acetylens mit dem ArF-Laser leisten kann. In einer Glaszelle der Länge 10 cm mit Suprasilfenstern wurde gereinigtes Acetylen mit und ohne Fremdgaszusatz bei Raumtemperatur mit Pulsen von 193 nm bestrahlt. Die Analyse erfolgte wieder, wie in Abschnitt VI.1, mit dem CVC-Massenspektrometer, das für alle verwendeten Gase bis auf C_4H_2 geeicht war. Für C_4H_2 wurde wieder dieselbe Ionisierungswahrscheinlichkeit wie für C_2H_2 angenommen.

a) Abb. VI.7 zeigt das Ergebnis für einen Anfangsdruck von 93 Torr C_2H_2 . Die Quantenausbeute des Acetylen-Zerfalls nimmt anfänglich den sehr hohen Wert von 15,3 an, um mit zunehmender absorbierte Energie (abnehmendem C_2H_2 -Druck) stark abzusinken. Das Hauptprodukt ist erwartungsgemäß Diacetylen, das von etwa ebensoviel H_2 begleitet wird. Weiter entstehen noch Äthylen und in Spuren Methylacetylen und Allen. Benzol wird überhaupt nicht gebildet.

b) Bei 61 Torr beträgt die Anfangsquantenausbeute des C_2H_2 -Zerfalls bereits nur noch 5,0; pro absorbierte Energie ist die Menge an gebildetem C_4H_2 in etwa gleich gebliebenen, Äthylen wurde etwas weniger gebildet.

c) Eine Mischung von 60,5 Torr C_2H_2 und 203,5 Torr D_2 zeigte nach der Absorption einer äquivalenten Lichtmenge das gleiche Massenspektrum wie bestrahltes, reines C_2H_2 . Es wurde keinerlei Hinweis auf D-substituierte Produkte gefunden. Der Anteil an HD blieb konstant und entsprach der Verunreinigung des verwendeten Deuteriums. Diacetylen wurde etwa in der gleichen Menge wie bei der Photolyse des reinen C_2H_2 gebildet, Äthylen entstand etwas mehr. Die Anfangsquantenausbeute der C_2H_2 -Zersetzung fiel auf den Wert 1,2 zurück.

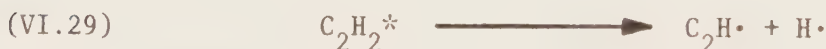
d) Eine Mischung von 62,5 Torr C_2H_2 und 222,0 Torr CO zeigte wie in Abschnitt (c) ebenfalls nach der Bestrahlung die gleichen Massensignale wie photolysiertes C_2H_2 allein. Die Anfangsquantenausbeute des C_2H_2 -Zerfalls betrug hier 1,7; die Menge an C_4H_2 war wieder gleich den vorherigen Versuchen (a)-(c).

Zunächst einmal muß festgestellt werden, daß die Quantenausbeute der C_2H_2 -Abnahme von 15,3 für den Anfangsdruck 93,0 Torr gut mit der Literatur /17/ übereinstimmt. Bei 61,0 Torr ist sie bereits auf den Wert 5,0 abgesunken. Dies steht zwar im Widerspruch zu den Angaben in Lit. /17/, stimmt aber gut mit der gemessenen C_2H_2 -Abnahme in Abb. VI.6 für den Anfangsdruck 61,0 Torr überein.

Durch den Zusatz von D_2 bzw. CO im Überschuß wird diese Quantenausbeute auf 1,2 bzw. 1,7 heruntergedrückt. Da weiterhin etwa gleichviel C_4H_2 gebildet wird, muß gefolgert werden, daß die Fremdgase zwar die Polymerisation des $C_2H_2^*$ weitgehend herabsetzen, nicht aber den Zustand des C_2H_2 zu löschen vermögen, der C_4H_2 produziert.

Die erstaunlichste Beobachtung ist sicher die, daß mit D_2 kein Isotopenaustausch stattfindet. Dies spricht in starkem Maße für einen Mechanismus über angeregte Moleküle. In dem Zusammenhang erscheint ein Rückblick auf das Absorptionsspektrum /16/ des C_2H_2 angebracht. Danach regt man bei 193 nm nur das $\tilde{A}(^1A_u) \leftarrow \tilde{X}(^1\Sigma_g^+)$ -System an und nicht wie bei 185 nm auch noch das $\tilde{B}(^1B_u) \leftarrow \tilde{X}(^1\Sigma_g^+)$ -System mit seinen diffusen Absorptionsbanden. Die Annahme ist also begründet, daß man im Primärschritt bei 193 nm nur elektronisch angeregte $C_2H_2^*$ -Moleküle erzeugt und keine $C_2H\cdot$ -Radikale.

Trotzdem könnten die angeregten Moleküle zerfallen gemäß

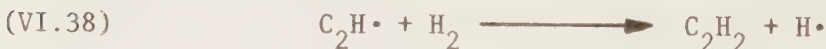


und anschließend nach



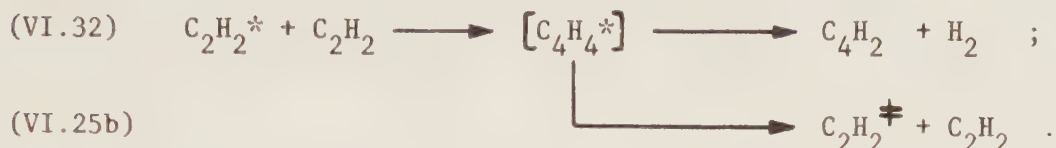
Diacetylen bilden.

Da diese Reaktion etwa 300mal so schnell /23/ abläuft wie



und damit auch wie die analoge Reaktion mit D_2 , würde auch bei Anwesenheit von D_2 nur C_4H_2 und nicht etwa C_4HD gebildet. Die H-Atome aus der Reaktion (VI.37) sollten aber auch mit D_2 zu HD reagieren, es sei denn,

sie würden vorher von C_2H_2 abgefangen. Dann wäre aber nicht einzusehen, warum die Vinylradikale ($C_2H_3^\bullet$) nicht mit D_2 austauschen sollten. Da nirgends im Massenspektrum der bestrahlten C_2H_2/D_2 -Mischung ein Hinweis auf ein D-substituiertes Produkt zu finden ist, wird daher im Einklang mit der selektiven Anregung des $\tilde{A}(^1A_u)$ -Zustands gefolgert, daß die beobachtete Photochemie allein über angeregte Moleküle abläuft, gemäß



Würde die Polymerisation durch das schwächer angeregte, längerlebige $C_2H_2^\ddagger$ -Molekül eingeleitet, so wäre es vorstellbar, daß H_2 und CO diesen Zustand löschen und die Polymerisation unterdrücken. Die Reaktion (VI.32) müßte so schnell ablaufen, daß sie durch die Fremdgase nicht gelöscht würde.

Die Frage, warum bei der ArF-Laseranregung des C_2H_2 kein Benzol gebildet wird, läßt sich mit dem zur Verfügung stehenden Material nicht eindeutig beantworten. Einerseits absorbiert C_6H_6 sehr stark die Wellenlänge 193 nm, so daß gebildetes Benzol in Kürze wieder photolysiert würde. (Akzeptiert man diese Erklärung, wird es jedoch unklar, warum bei der 185 nm-Photolyse überhaupt C_6H_6 gefunden wurde). Andererseits könnte der Effekt bedeuten, daß Benzol möglicherweise nur über $C_2H^\bullet$ -Radikale entsteht, die nach allen bisherigen Betrachtungen in diesen Experimenten nicht vorkommen.

Was die geringen Mengen an Methylacetylen und Allen angeht, die hier wie in Lit. /25/ beobachtet wurden, so ist anzunehmen, daß das unfokussierte ArF-Laserlicht zu einem kleinen Teil beim Acetylen Zweiphotonenabsorption bewirkt, die wiederum Reaktion (VI.37) auslöst:



Durch die Folgereaktion des $\text{CH}_2\text{:}$ -Diradikals werden analog zu Lit. /25/ die C_3H_4 -Produkte erzeugt.

Die Annahme, bei unfokussierter Bestrahlung erfolge nur wenig Zweiphotonenabsorption ist gerechtfertigt, da auch McDonald et al. /21/ unter diesen Bedingungen keine Emission von CH-Bruchstücken erhielten.

Auch zur Problematik der C_2H_2 -Photolyse müßten noch detailliertere Experimente unternommen werden, um die ausstehenden Fragen mit absoluter Sicherheit zu klären.

In jedem Fall liegt der besondere Vorteil der C_2H_2 -Anregung durch den ArF-Laser (193 nm), im Vergleich zu anderen Lichtquellen (Hg-Lampe bei 185 nm), in der selektiven Präparation des $\tilde{\text{A}}(^1\text{A}_\text{u})$ -Zustandes. So werden zumindest im Primärschritt keine Radikale erzeugt, die den nachfolgenden Mechanismus komplizieren und unüberschaubar machen.

VI.3. Die Photolyse des Benzols in der Gasphase bei 249 nm und 193 nm

In einem so großen Molekül wie C_6H_6 können auf die optische Anregung der verschiedenen elektronischen Übergänge derart viele photophysikalische und photochemische Prozesse folgen, daß die Photoreaktionen des Benzols ein ziemlich komplexes Gebilde darstellen /30/. Inzwischen ist dieses Gebilde recht gut bekannt, obwohl einzelne Desaktivierungsvorgänge strahlender und besonders strahlungsloser Art noch im Dunkeln liegen. Auf diese Streitpunkte soll hier nicht näher eingegangen werden.

Abb. VI.8 zeigt ein Schema der Benzol-Niveaus und die energetische Lage der KrF und ArF-Laserstrahlung, nach Kompa /31/.

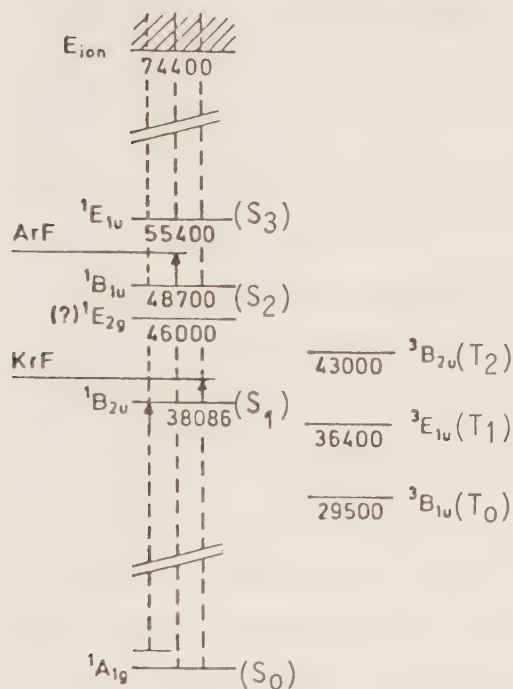


Abb. VI.8: Schema der C_6H_6 -Energieniveaus mit energetischer Lage der ArF- und KrF-Laserstrahlung

Experimentell beobachtet man in Benzol-Dampf eine relativ schwache Absorption um 250 nm ($\epsilon \approx 250 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), die dem symmetrieverbotenen, aber vibrations-induzierten Übergang $^1B_{2u} \leftarrow ^1A_{1g}$ zugeordnet wird /30/. Zwei intensivere Banden liegen um 205 nm ($\epsilon \approx 9000 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) und um 190 nm ($\epsilon \approx 70000 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), von denen die letztere dem Übergang $^1E_{1u} \leftarrow ^1A_{1g}$ entspricht /30/. Die Bande bei 205 nm gehört wahrscheinlich zu dem Übergang $^1B_{1u} \leftarrow ^1A_{1g}$ oder zu dem in das noch nicht sicher nachgewiesene $^1E_{2g}$ -Niveau.

Noyes und Harter /32/ regten C_6H_6 -Dampf bis 100 Torr im Wellenlängenbereich 242-269 nm an und fanden durchschnittlich zu 18 % Fluoreszenz und zu 63 %-Übergang zum Triplett-niveau. Da diese Summe weniger als 100 % ausmacht, müssen noch andere Prozesse stattfinden.

Kaplan und Wilzbach /33/ gelang es, aus mit 237-254 nm bestrahltem Benzoldampf () das Valenz-Isomere Benzvalen () zu isolieren (Quantenausbeute $\phi = 0,02$). Bei Zugabe von Triplett-Löschgasen wie cis-2-Buten und Edelgasen zur Stabilisierung des "heißen" Benzvalens erhöhte sich dessen Quantenausbeute. Reines Benzvalen zerfiel ($\phi = 0,4$) bei der Bestrahlung mit 254 nm in Benzol () und Fulven () im Verhältnis 3:1. Triplett-Benzol schien die Benzvalen-Zersetzung zu sensibilisieren.

Nakashima et al. /34/ bestrahlten C_6H_6 -Dampf im 20-50 Torr-Bereich mit dem unfokussierten KrF-Laser (249 nm) und beobachteten transiente Absorptionen vom $C_6H_6^*(^1B_{2u})$ -Niveau aus. Außerdem stellten sie fest, daß sich etwa 160 μs nach dem Laserpuls Cluster von 18 ± 8 Molekülen bildeten, suchten aber nicht nach photochemischen Produkten.

Nach der Anregung des $C_6H_6(^1B_{2u} \leftarrow ^1A_{1g})$ -Systems scheint also kein Zerfall des Moleküls stattzufinden. Besonders verwirrend erscheint in dem Zusammenhang die Veröffentlichung von Irina und Kurien, die Benzol durch Anregung in der Gasphase bei 253,7 nm und nachfolgende Hydrolyse in Phenol () und Mucondialdehyd ($OCH-CH=CH-CH=CH-HCO$) verwandelten /35/. Die Autoren bestrahlten strömenden Benzoldampf in N_2 -Trägergas und leiteten ihn durch eine Falle, die sie nacheinander mit verschiedenen Reagenzien beschickten. Dabei beobachteten sie, wenn die Falle H_2O enthielt, die beiden oben genannten Produkte; hatten sie die Falle mit flüssigem Benzol gefüllt, so ergab sich Biphenyl (). Diese Ergebnisse legen nahe, daß ein relativ stabiles Primärphotoprodukt gebildet worden ist, sind mit den bisher bekannten Primärprozessen bei der Bestrahlung von Benzoldampf mit der Hg-Linie 253,7 nm aber nicht zu klären.

Als Primärprodukt dieser Anregung ist eindeutig Benzvalen identifiziert worden, das bei der Hydrolyse in 1,3-Cyclopentadien-1-Carboxaldehyd übergeht (siehe Abschnitt VI.4).

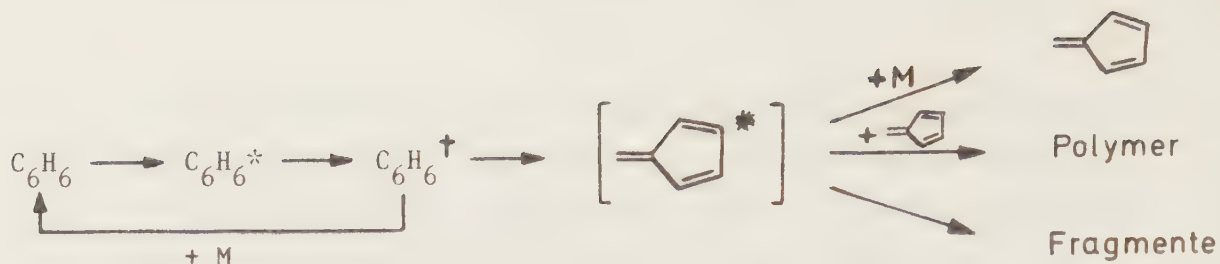
Allenfalls könnte man annehmen, das primär entstandene Benzvalen sei auf dem 25 cm langen Weg zum Reagenz H_2O bzw. C_6H_6 - katalysiert durch die Glaswände /33/ - rasch zu Fulven isomerisiert. In diesem Falle sollte Fulven () in einer Dunkelreaktion mit H_2O bzw. C_6H_6 die Produkte Phenol $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ und Mucondialdehyd $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$ bzw. Biphenyl $(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ergeben. Dieses Experiment wurde anscheinend bis jetzt nicht durchgeführt.

Auch Ward und Wishnok /45/ erwähnen kurz, daß sie nach lang anhaltender Bestrahlung von Benzoldampf bei 253,7 nm Biphenyl fanden.

Die Produkte Biphenyl und Phenol weisen stark auf die Beteiligung von Phenylradikalen ($\text{C}_6\text{H}_5^\bullet$) am Reaktionsablauf hin. Wie sie entstehen, ist allerdings fraglich; auch hätten sie wohl kaum im Experiment von Irina und Kurien /35/ den Transport über eine Strecke von 25 cm überstanden. Hier scheint also die Anregung des Benzols in den $^1\text{B}_{2u}$ -Zustand doch (in geringem Maße) eine Zersetzung des Moleküls zu verursachen.

Bestrahlt man C_6H_6 in der Gasphase bei 185 nm /35-41/, so besetzt man zum größten Teil den $^1\text{E}_{1u}$ -Zustand, und nun erfolgt eindeutig chemische Zersetzung. Man beobachtet in starkem Maße Polymerisierung /36-40/, ferner die Bildung des cyclischen Valenzisomeren Fulven /38-40/ und die der offenkettigen Valenzisomeren cis- und trans-1,3-Hexadien-5-in ($\text{CH}_2=\text{CH}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{CH}$) /39,40/. Des weiteren entstehen C_2H_2 ($\phi = 0,01$ bei $P_0(\text{C}_6\text{H}_6) = 78$ mTorr) und in Spuren CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 /37/.

Shindo und Lipsky /36/ fanden in Übereinstimmung mit Foote et al. /37/ für den Benzolzerfall bei niedrigem Anfangsdruck (ca. 80 mTorr) die Quantenausbeute 1,0, während höhere Drucke (3 Torr) diesen Wert auf 0,10 reduzierten. Durch Zugabe von N_2 , O_2 , C_3H_8 konnte die Polymerisierung zurückgedrängt werden, die Fulvenausbeute dagegen wurde durch ca. 80 Torr N_2 (bei 1 Torr C_6H_6) drastisch erhöht. Die Zugabe von 200 Torr C_3H_8 reduzierte auch die Fulvenbildung, und die Quantenausbeute der C_6H_6 -Zersetzung ging auf 0,015 zurück. Nach Shindo und Lipsky /36/ lautet das Schema für die Benzolphotolyse bei 185 nm:

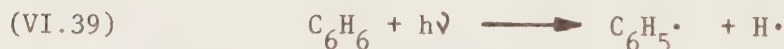


Hierbei stellt $C_6H_6^*$ wahrscheinlich den $^1E_{1u}$ -Zustand dar, der in Anbetracht seiner geringen Fluoreszenzausbeute nur eine sehr kurze Lebensdauer haben kann und über innere Konversion in den Zustand $C_6H_6^\dagger$ übergeht. Dieser Zustand muß extrem hoch schwingungsangeregt sein (eventuell C_6H_6 -Grundzustand), da er nur durch das polyatomare C_3H_8 und nicht durch den diatomaren N_2 gelöscht wird.

Kaplan et al. /38/ bestrahlten auch Fulven und Hexadienin (0,01 Torr) bei 185 nm in 1 atm N_2 . Fulven ergab Polymer, Benzol und Hexadienin im Verhältnis 2:1:1. cis-Hexadienin isomerisierte und polymerisierte zu etwa gleichen Anteilen.

Ward und Wishnok /39/ fanden bei der Photolyse von 10 Torr C_6H_6 im Bereich 165-200 nm Fulven und Hexadienin im Verhältnis 1:1 mit einer Quantenausbeute von je 0,058. Die Quantenausbeute des Fulvens durchlief bei der Zugabe von N_2 zu 15 Torr Benzol ein Maximum ($\phi_{\max} = 0,08$ bei $P_{\text{ges}} = 80$ Torr), während die des Hexadienins ständig abnahm. Wurde eine Mischung von C_6H_6 und C_6D_6 unter den üblichen Bedingungen photolytisiert, so konnte kein Austausch in den Fulven- und Hexadienin-Produkten festgestellt werden. Die H-Wanderung, die zu deren Bildung erforderlich ist, verläuft demnach nicht intermolekular.

Mellows und Lipsky /41/ untersuchten bei 185 nm speziell den Beitrag der Dissoziation in Phenylradikale:



zum Benzolzerfall. Er ist vernachlässigbar, die H-Quantenausbeute aus Reaktion (VI.39) beträgt 0,01-0,02, die H_2 -Quantenausbeute bei der Bestrahlung (185 nm) von 1-2 Torr C_6H_6 wurde zu $(2,5 \pm 0,5) \cdot 10^{-3}$ bestimmt. Dies steht mit der Tatsache in Einklang, daß kein Biphenyl aus irgendwelchen Reaktionen des $C_6H_5^\cdot$ -Radikals beobachtet wird.

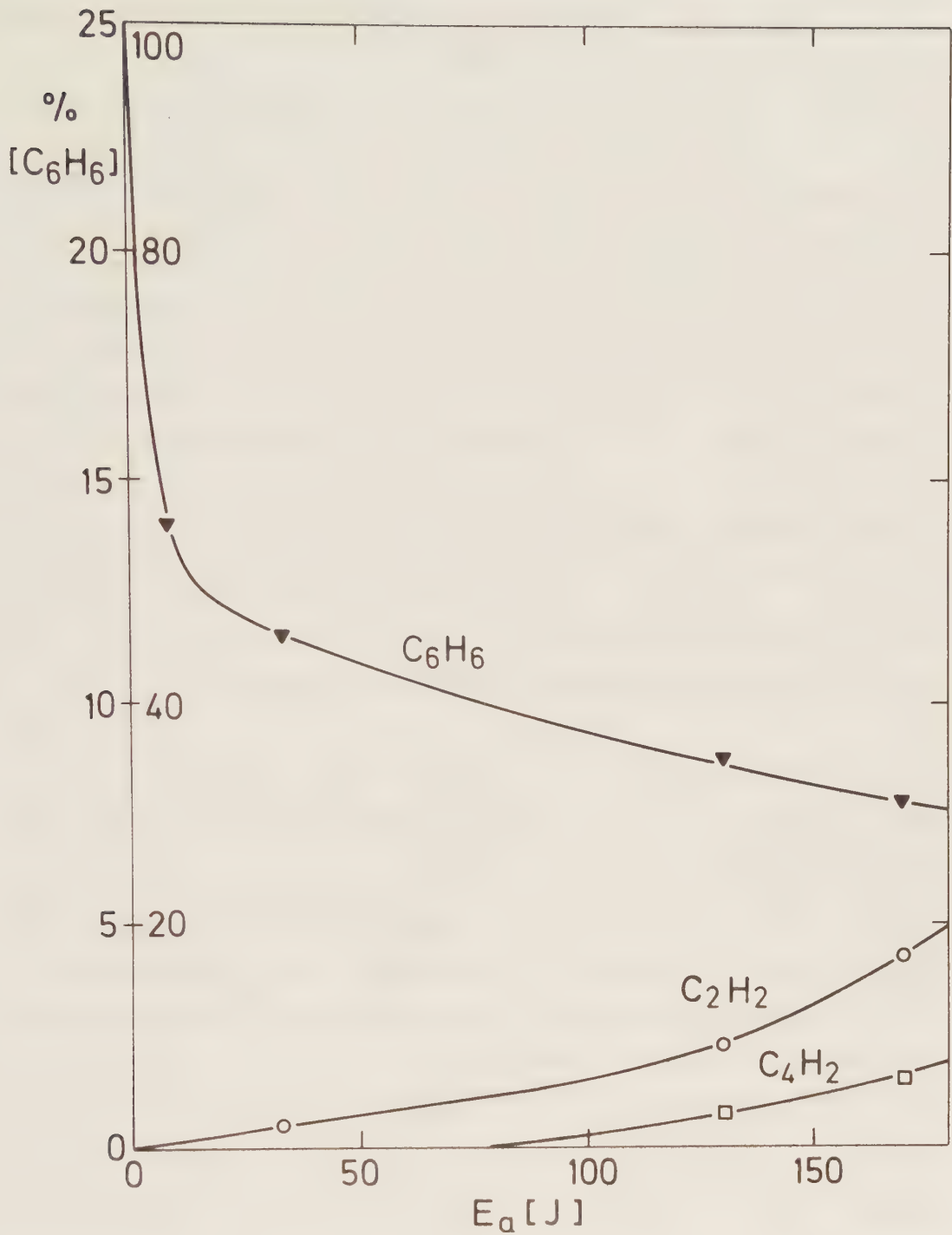


Abb. VI.9: ArF-Laserphotolyse von C_6H_6 (90 Torr);
Zunahme der Produkte (linke Skala) und C_6H_6 -Abnahme
(rechte Skala), bezogen auf die C_6H_6 -Anfangskonzentration,
als Funktion der absorbierten Energie

Möglicherweise wird die stark zurückgedrängte Benzolabnahme ($\phi = 0,015$) unter den Bedingungen 1 Torr C_6H_6 + 200 Torr C_3H_8 /36/ nur noch durch Reaktion (VI.39) vorangetrieben /41/.

Die eigenen Photolyseexperimente von C_6H_6 in der Gasphase mit UV-Lasern eröffnen keine wesentlich neuen Erkenntnisse. Eine Probe von 9,1 Torr wurde bei Raumtemperatur mit Pulsen des KrF-Lasers (249 nm) bestrahlt und massenspektroskopisch analysiert. In Übereinstimmung mit früheren Arbeiten /30,32,33/ wurde auch hier selbst bei der höchsten absorbierbaren Energie keine Benzol-Zersetzung festgestellt. Die Massenspektren bestrahlter Proben glichen vollkommen dem der unbestrahlten Probe.

Dies ist leicht zu verstehen; denn das einzige flüchtige Photoprodukt bei der Anregungswellenlänge 249 nm ist Benzvalen. Da, wie auch zu erwarten ist, alle Valenzisomere des Benzols im Massenspektrum dasselbe Fragmentierungsmuster wie die Muttersubstanz zeigen /40/, konnte der Grad an gebildetem Benzvalen nicht bestimmt werden.

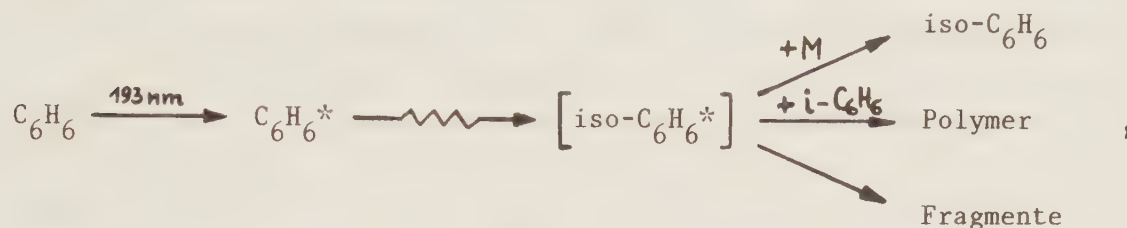
Bei der Bestrahlung von 90 Torr Benzol mit ArF-Laserpulsen (193 nm; Raumtemperatur) konnten als Produkte nur geringe Mengen von C_2H_2 und C_4H_2 identifiziert werden (s. Abb. VI.9).

Nach der Abbildung sieht es so aus, als handle es sich um Sekundärprodukte, jedoch ist dies bei der geringen Anzahl der Meßpunkte nicht genau zu entscheiden. Auch der steile Abfall der C_6H_6 -Konzentration ist nicht absolut sicher, da bei der Aufnahme des Massenspektrums das Massensignal des Benzols unerklärlicherweise stark schwankte. Es könnte sich aber durchaus um einen echten Effekt handeln, wenn man bedenkt, wie hoch der Anteil von Polymerisation gerade bei der Benzolphotolyse im Bereich kurzer Wellenlänge ist und daß sich ein ähnliches Verhalten bereits in der Abb. VI.7 zur C_2H_2 -Photolyse zeigt, wenn auch schwächer ausgeprägt.

Ein Blick auf das Termschema des Benzols (Abb. VI.8) offenbart, daß ein 193 nm-Photon sowohl den $^1B_{1u}$ als auch den $^1E_{1u}$ -Zustand (Ausläufer niedrigerer Schwingungsniveaus) anregt. Die nachfolgende Photochemie kann also nicht als für einen Zustand spezifisch betrachtet werden. Valenz-

isomere des Benzols, die sicher auch hier zeitweise entstanden sind, konnten wieder aus den bereits genannten Gründen nicht festgestellt werden.

Die geringe C_2H_2 -Bildung kann, wenn man für die C_6H_6 -Photolyse bei 193 nm ein ähnliches Schema wie das von Shindo und Lipsky /36/ akzeptiert:



in der folgenden Weise erklärt werden: Daß "heiße" iso-Benzol zerbricht zu einem kleinen Teil - in Konkurrenz zur Stabilisierung und Polymerbildung - in Bruchstücke, von denen C_2H_2 das wahrscheinlichste ($1/3 C_6H_6$) darstellt.

C_4H_2 entsteht dann vermutlich durch sekundäre Photolyse des C_2H_2 , da es auch in Abb. VI.9 erst bei relativ hoher absorbierten Energie auftritt.

Die Photochemie des gasförmigen Benzols, besonders wenn es mit dem ArF-Laser nach aller Wahrscheinlichkeit in den $^1B_{1u}$ -Zustand angeregt wird, müßte noch genauer untersucht werden. Bis jetzt liegen so gut wie keine Berichte über das Verhalten von C_6H_6 im $^1B_{1u}$ -Zustand vor. Besonders die Art und die maximal erreichbare Konzentration der (des) Valenzisomeren bei verschiedenen Zusätzen wäre von Bedeutung.

VI.4. Die Photolyse wässriger Benzol-Lösungen bei hohen Lichtintensitäten und Photooxidation zu Phenol

Das Absorptionsspektrum des reinen Benzols in der flüssigen Phase /43/ läßt sich ebenfalls in drei Bereiche aufteilen, die den Übergängen in die Niveaus $^1E_{1u}$, $^1B_{1u}$ ($^1E_{2g}$) und $^1B_{2u}$ entsprechen. Letzterer zeigt eine ausgeprägte Schwingungsstruktur, deren Maxima sich verschieben, wenn man Benzol mit verschiedenen Lösungsmitteln mischt. Abb. VI.10 zeigt das Absorptionsspektrum des Benzols in Wasser und in Cyclohexan /44/. Dabei findet man, daß die Banden des reinen flüssigen Benzols /43/ wenig langwelliger als die der Cyclohexanlösung liegen, die des reinen gasförmigen Benzols /45/ etwas kurzwelliger als die der wässrigen Lösung.

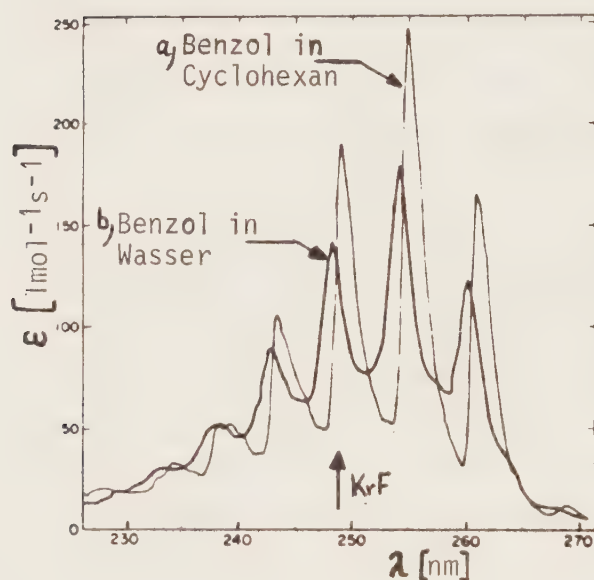


Abb. VI.10: Absorptionsspektrum von Benzol, gelöst in:
(a) Cyclohexan,
(b) Wasser,
nach Luria et al. /44/

Die Photolyse des reinen flüssigen Benzols bei 253,7 nm ergibt eine Mischung aus Fulven /46,49/ und Benzvalen /47-51/, wobei höchstwahrscheinlich Fulven als Sekundärprodukt aus Benzvalen entsteht. In dem Übersichtsartikel von Scott und Jones /50/ wird zwar auch über die Bildung von Dewar-Benzol () gesprochen, doch scheint hier eine Verwechslung mit der Anregung bei kürzeren Wellenlängen vorzuliegen /52/.

Dies wird auch durch den neueren Übersichtsartikel von Bryce-Smith und Gilbert /51/ bestätigt, der im übrigen sehr ausführlich über photochemische und thermische Reaktionen des Benzols berichtet. Als reine Verbindungen sind Benzvalen /53/ und Fulven /54/ leichter über den thermischen Weg zugänglich.

Wilzbach, Ritscher und Kaplan /47/ geben die maximal erreichbare Konzentration an Benzvalen in reinem flüssigem Benzol zu 0,01 % (Raumtemperatur) bzw. zu 0,05 % (60°C) an. Im Lösungsmittel Hexadekan ($C_{16}H_{34}$) werden sogar 1 % (bezogen auf Benzol) erreicht.

Lutz und Stein /48/ fanden eine anfängliche Quantenausbeute der Benzvalen-Produktion von $\phi = 0,18$. Obwohl die Valenzisomeren Bicyclohexadien (Dewar-Benzol) und Prisman () bei der 253,7 nm-Photolyse des flüssigen Benzols nicht direkt beobachtet werden, muß man doch annehmen, daß auch sie zwischenzeitlich entstehen und durch Absorption wieder völlig umgewandelt werden. Diese Hypothese basiert auf Photolyse-Experimenten mit alkylsubstituierten Benzolen (1,2,4- und 1,3,5-Tri-tertiär-Butylbenzol), die alle vier substituierten Benzol-Isomere ergaben (/49/ und dort zitierte Literaturstellen, /50/).

Ward und Wishnok haben in Analogie zu ihren Versuchen in der Gasphase /40/ auch flüssiges Benzol im Wellenlängenbereich 165-200 nm photolysiert /52/. Sie fanden außer Benzvalen und Fulven auch Bicyclohexadien mit den Quantenausbeuten $0,030 : 0,012 : 0,006 = 5 : 2 : 1$. Der Grund für das "Überleben" des Dewar-Benzols in flüssiger Phase dürfte in der gegenüber der Gasphase viel rascheren Schwingungsrelaxation liegen. Durch spezifische Anregung des ($^1B_{1u}$)-Zustands in flüssigem Benzol bei 206 nm (J-Lampe) konnten Bryce-Smith et al. /55/ zeigen, daß die Valenzisomerisierung zu Bicyclohexadien direkt aus diesem Niveau heraus erfolgt. Strahlungslose Übergänge finden bei der kurzwelligen Anregung des Benzols (160-210 nm) ebenfalls in großem Maße statt.

Abb. VI.11 faßt noch einmal alle thermisch/photolytischen Benzolisomerisierungen in einem aus Lit. /51a/ und /56/ abgeleiteten Schema zusammen:

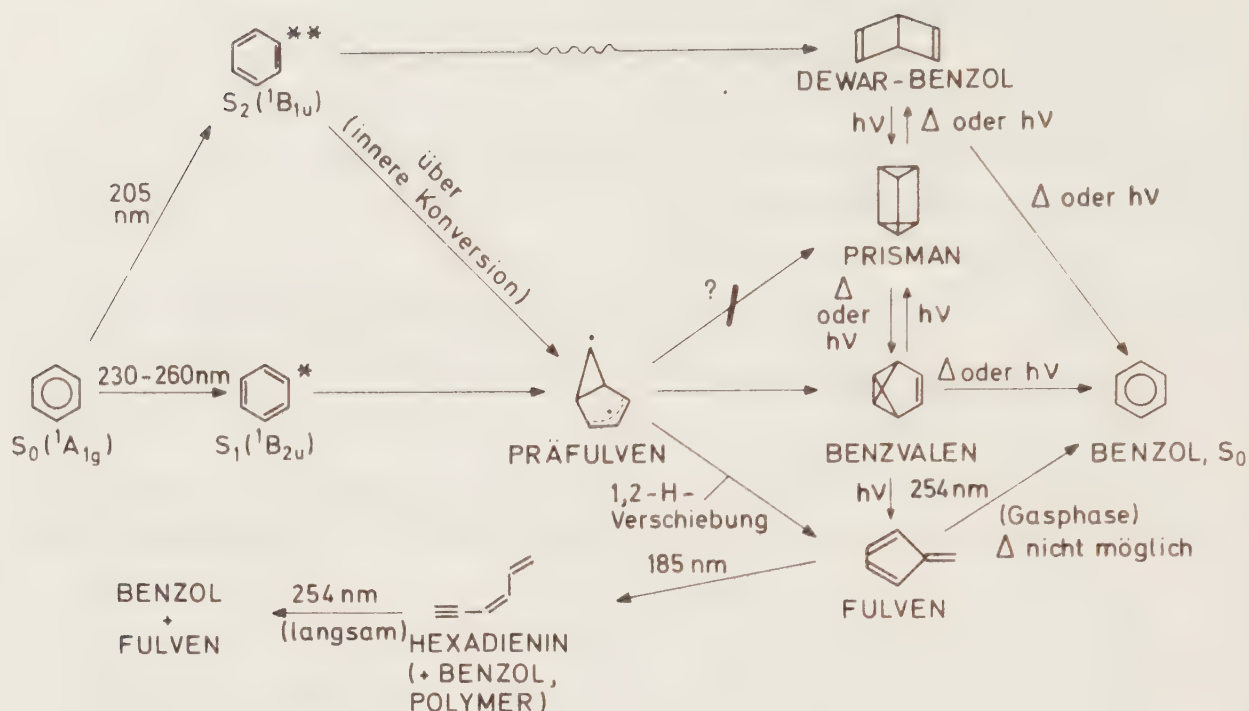
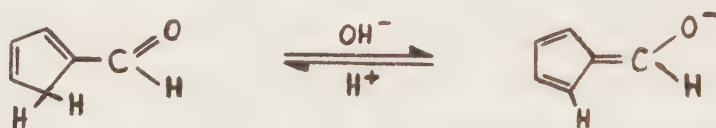


Abb. VI.11: Schema der thermisch/photolytisch möglichen Benzol-isomerisierungen, nach Lit. /51a,56/.

Die Bestrahlung wässriger Benzollösungen bei 254 nm führt zu dem Produkt: 1,3-Cyclopentadien-1-carboxaldehyd:



Luria und Stein /57/ waren zu einem anderen Schluß gekommen, aber Kaplan et al. /58/ bewiesen durch die Synthese des Aldehyds eindeutig dessen Identität mit dem Photoprodukt.

Die Substanz hat bei pH = 6 ein UV-Absorptionsmaximum bei 294 nm, das sich bei pH = 10 zu 308 nm verschiebt. Behandlung der wässrigen Lösung mit NaBH_4 ergibt kein Fulven, sondern einen ungesättigten Alkohol, der weit kurzwelliger absorbiert (248 nm) /58/.

Benzvalen reagiert im Dunklen mit destilliertem, O_2 -freiem H_2O in wenigen Minuten zu 1,3-Cyclopentadien-1-carboxaldehyd und Cyclohexadien () ab, d.h. pro Aldehydmolekül werden 2 Moleküle Benzvalen benötigt. Mit O_2 -gesättigtem H_2O werden ebenfalls pro Produktmolekül 2 Moleküle an Ausgangssubstanz benötigt, nun entsteht aber kein Cyclohexadien, sondern ein Peroxid. In Gegenwart von Spuren der 3-Mecaptopropionsäure ($HS-CH_2-CH_2-COOH$) wurde die Reaktion des Benzvalens so sehr verlangsamt, daß es sogar zurückgewonnen werden konnte. Wahrscheinlich hemmt die Säure den radikalischen Angriff am Benzvalen /59/.

Die Bestrahlung wässriger Benzollösungen bei 254 nm ergab von pH = 6 bis pH = 10 eine Aldehyd-Quantenausbeute von 0,07, unabhängig davon, ob O_2 -frei oder nicht gearbeitet wurde. Die maximal erreichbare Konzentration an Aldehyd betrug $5 \cdot 10^{-4}$ mol/l für pH = 6 bei O_2 -Spülung. Bei N_2 -Spülung war sie nur noch ein Zehntel so hoch. Dies wurde von Kaplan et al. /59/ als Hinweis darauf gedeutet, daß die Grenzkonzentration einen photostationären Zustand darstelle und O_2 die durch das Licht verursachte Zerstörung des Aldehyds hemme.

Im Gegensatz dazu fanden sowohl Irina und Kurien /60/, als auch Ilan, Luria und Stein /61/ unterschiedliche Quantenausbeuten für N_2 - oder O_2 -Spülung. Die letztgenannten Autoren bestimmten bei pH = 6 und 1 atm O_2 im Gleichgewicht mit der flüssigen Phase eine maximale Quantenausbeute von $\Phi = 0,18$. Dies ist derselbe Wert, den Lutz und Stein /48/ als Anfangsquantenausbeute für die Benzvalenerzeugung in Cyclohexan gefunden hatten, und man könnte den Schluß ziehen, hier sei das gesamte Benzvalen in den Aldehyd umgewandelt worden.

Die Ergebnisse von Irina und Kurien /60/ unter den verschiedenen Bedingungen sind in Abb. VI.12 wiedergegeben. Man sieht, die Konzentrationen sind hier etwa zehnmal so hoch wie die von Kaplan et al. /59/ angegebenen. Auch wird deutlich, daß bei N_2 -Spülung in kurzer Zeit ein niedriger Grenzwert der Aldehyd-Konzentration erreicht wird, während O_2 erforderlich zu sein scheint, um das Produkt in größeren Mengen zu erhalten. Dies haben auch Ilan, Luria und Stein /61/ beobachtet.

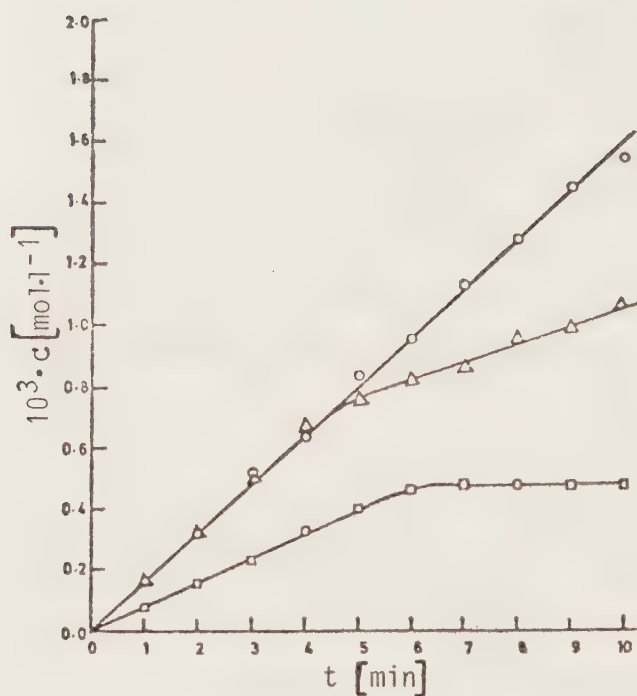


Abb. VI.12: Ausbeute an 1,3-Cyclopentadienyl-1-carboxaldehyd als Funktion der Bestrahlungszeit nach Irina und Kurien /60/.

Anregungswellenlänge: 253,7 nm
(ca. $3 \cdot 10^{17}$ Photonen $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$);

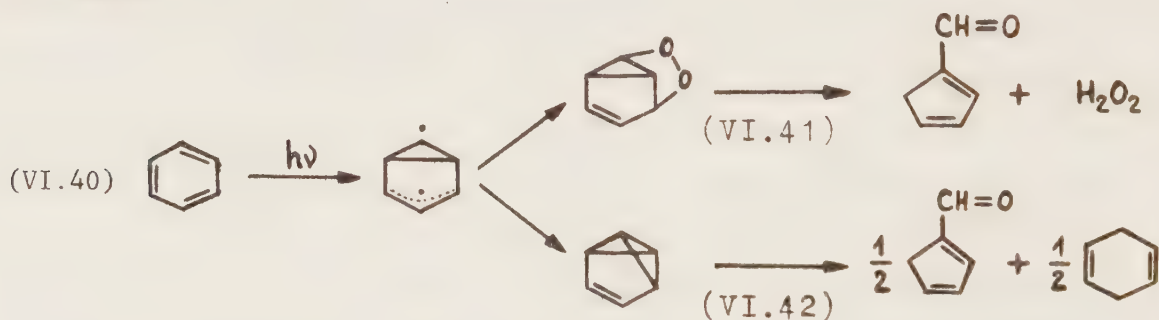
Zellenlänge: 1cm.

□ : N₂-gesättigte Lösung;

▲ : Luft-gesättigte Lösung;

○ : O₂-gesättigte Lösung

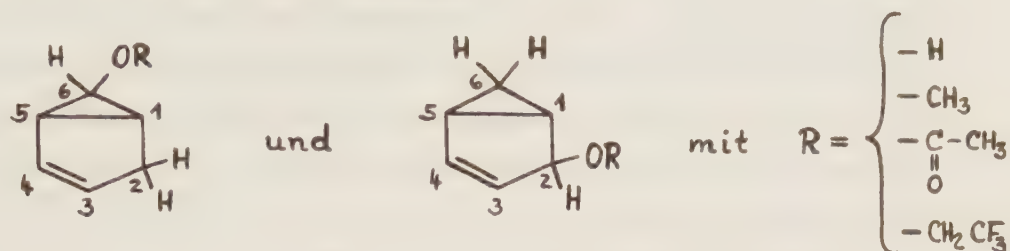
Da am Anfang der Bestrahlung mit O₂ etwa doppelt so viel Aldehyd pro Zeiteinheit gebildet wurde als ohne O₂ (Abb. VI.12), schlugen Irina und Kurien /60/ folgenden Mechanismus über die 1,4-Diradikalvorstufe des Benzvalens vor:



(Genauere Einzelheiten, z.B. der Vorgang der Hexadienbildung, etc... werden nicht besprochen.)

Dieses Reaktionsschema steht in klarem Widerspruch zur Aussage von Kaplan et al. /59/, auch bei O₂-gesättigten Lösungen würden pro Aldehydmolekül zwei Benzvalenmoleküle verbraucht.

In dem Zusammenhang soll noch erwähnt werden, daß bei der 253,7 nm-Photolyse von Benzol in sauren, hydroxyllischen Medien (Phosphorsäure, Eisessig, etc.) die Sauerstoffverbindungen



entstehen /47,62-65/. Das 2-substituierte Isomere kann sich unter dem Einfluß des Lichtes in das 6-substituierte umlagern /65/.

Ein Vorschlag von Bryce-Smith und Gilbert /66/, die Photolyse unter diesen Bedingungen verlaufe über das Benzonium-Ion (), konnte verworfen werden /64/. Insofern besteht Einklang mit der Photolyse des Benzols in Wasser (von pH = 6 bis pH = 10) /58-61/, daß in jedem Falle Benzvalen die notwendige Zwischenstufe darstellt, an die die Addition erfolgt.

Regt man Benzol bei 253,7 nm in Wasser mit pH < 4 an, so bekommt man den Alkohol , verwendet man Wasser bei pH = 4...10, so beobachtet man den Aldehyd -CHO. Im ersten Fall handelt es sich um eine bloße Addition des Lösungsmittelmoleküls an die Benvalen-Zwischenstufe, im zweiten Fall jedoch um eine Oxidation (Dehydrierung), deren exakter Mechanismus bis jetzt noch nicht bekannt ist.

Die Idee, die eigene Versuche auf diesem Gebiet auslöste, bestand darin, durch Multiphotonenabsorption aus Benzol Phenylkationen zu erzeugen, die in flüssiger Phase (hohe Teilchendichte!) nicht so schnell fragmentieren könnten wie in Gasphase (vgl. Lit. /67/ und dortige Literaturangaben). Demgegenüber könnten die Ionen in extrem kurzer Zeit mit dem Lösungsmittel (OH^- in H_2O) oder mit anderen Substraten zu neutralen Produkten (-OH) abreagieren. Außerdem hätte man für kurze Zeit in der Lösung Hydrid-Ionen, also ein sehr starkes Reduktionsmittel erzeugt, das man ebenfalls für chemische Reaktionen ausnutzen könnte.

In den Experimenten wurden neutrale, wässrige (an Luft gesättigte) Benzollösungen mit dem fokussierten KrF-Laser (249 nm) bestrahlt. Auch unfokussierte ArF- (193 nm) und KrF-Strahlung wurde eingesetzt. Das Strahlprofil wurde in diesem Fall mit einer Blende auf 8 mm Ausdehnung begrenzt. Im erstgenannten Fall wurde eine sphärische Linse der Brennweite 20 cm verwendet. Die Brennfleckabmessungen betrugen etwa $0,5 \times 1 \text{ mm}^2$ und die Leistungsdichten ca. 10^8 W/cm^2 . Bestrahlt und analysiert wurden die Lösungen in Standard-Quarz-Küvetten ($10 \times 10 \times 50 \text{ mm}^3$). Zur Analyse diente das UV-Spektrometer mit Doppelmonochromator UV-5270 der Fa. BECKMANN.

Das unfokussierte UV-Licht führte lediglich zu dem bereits bekannten Produkt /58-61/, das man auch bei der Anregung mit der Hg-Linie bei 253,7 nm erhält. Es wurden die charakteristischen UV-Absorptionen bei 294 nm (pH = 6) bzw. 308 nm (pH = 10) beobachtet, die nach der Zugabe von NaBH_4 völlig verschwanden. Nach Kaplan et al. /58/ läßt dies keinen Zweifel an der Identität dieses Photoproduktes mit dem 1,3-Cyclopentadien-1-carboxaldehyd zu.

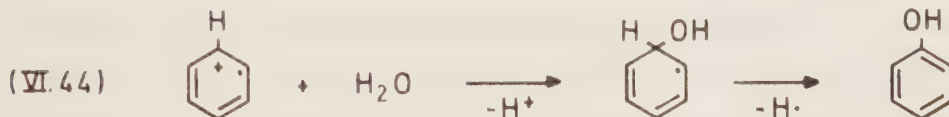
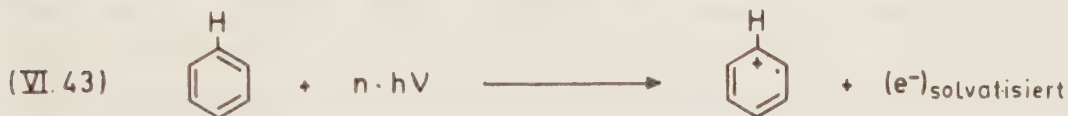
Im Gegensatz dazu tauchen bei der Bestrahlung mit fokussiertem 249 nm-Licht neue Absorptionsbanden mit Maxima bei 269 und 275 nm auf. Auch bei 292 nm ist noch ein (kleines) Maximum festzustellen. Die Zugabe von NaBH_4 verringert zwar etwas die Höhe der Absorptionsspeaks (Änderung des pH-Wertes durch NaBH_4), bringt sie aber nicht zum Verschwinden. Sie zeigt, indem sie das vorherige Maximum bei 292 nm verschiebt, daß bei 285 nm eine Schulter liegt. Die UV-Absorptionen werden mit zunehmender Bestrahlung stärker. Eine Quantenausbeute konnte aus diesen vorläufigem Versuch noch nicht ermittelt werden.

Jeder Laserpuls, der die Küvette traf, erzeugte in der Lösung eine rötliche Fluoreszenz. Bemerkenswert erscheinen auch die Gasentwicklung, die nach jedem Puls einsetzte und ein spezifischer Geruch nach längerer Bestrahlung. Nach ca. 100 Pulsen zu je 40 mJ erhöhten sich die UV-Absorptionen bei 269 und 275 nm nicht weiter, doch wurde ihnen zunehmend eine kontinuierliche Absorption - wahrscheinlich durch den Aldehyd verursacht - überlagert. Bei zu intensiver Bestrahlung nahmen die Absorptionen bei 269 und 275 nm wieder ab, das Produkt wurde also

zerstört. Ein Versuch, die Erzeugung des bekannten Photoproduktes zugunsten des neuen zurückzudrängen, indem die Brennweite der Linse so vergrößert wurde, daß die gesamte Küvette mit der gleichen Lichtintensität durchstrahlt war, scheiterte.

Die unter den veränderten Versuchsbedingungen neu beobachteten UV-Absorptionen weisen deutlich auf das Vorhandensein von Phenol hin. Daher wurden Blindproben von Phenol/Benzol/Wasser-Lösungen im UV-Spektrometer vermessen. Sie zeigten dieselben Absorptionsmaxima mit Ausnahme der Wellenlänge 294 nm. Eindeutig wäre das Produkt über sein NMR-Spektrum zu identifizieren, doch dazu wurde nicht genügend erzeugt.

Aus den experimentellen Befunden muß dennoch der Schluß gezogen werden, daß zum ersten Mal aus Benzol über Multiphotonenionisation in Wasser Phenol erzeugt worden ist. Der Mechanismus müßte lauten:



Dieses Reaktionsprinzip sollte allgemeiner gelten als hier am Beispiel des Phenols dargestellt. Man sollte auf diese Weise F^- , NO_2^- , ... -Ionen an den Benzolkern anlagern können; eventuell bestünde diese Möglichkeit auch bei höher kondensierten Verbindungen, wie Naphtalin, etc...; Substituenteneinflüsse wären zu untersuchen.

In näherer Zukunft sollen die Effekte von fokussierter 193 nm-Strahlung überprüft werden, die wahrscheinlich ähnlich aussehen.

Abschließend muß festgestellt werden, daß der UV-Laser unter Umständen hier eine ganze Vielfalt neuer Möglichkeiten eröffnet. Auf diesem Wege könnten Reaktionen durchgeführt werden, die unter gewöhnlichen Bedingungen nicht oder nur zu einem geringen Prozentsatz ablaufen, z.B. die Fluorierung der aromatischen Kohlenwasserstoffe.

VI.5. Die Reaktion von elektronisch angeregtem Schwefel mit Äthylen

Heterogene photochemische Prozesse besitzen Seltenheitswert in der Literatur - umsomehr, wenn sie mit Lasern betrieben werden. Kürzlich erschien ein Übersichtsartikel von Karlov und Prokhorov /68/ über derartige Reaktionen.

Zum ersten Mal berichteten 1979 Betteridge und Yardley /69/ über eine durch KrF-Laserstrahlung initiierte Festkörper-Gas-Reaktion. In Gegenwart von Äthylengas (15...660 Torr) wurde eine Scheibe rhombischen Schwefels mit Pulsen des unfokussierten KrF-Lasers (249 nm; ca. 20 mJ/Puls; ca. 1-5 MW/cm²) bestrahlt. Gaschromatographisch wurde als Hauptprodukt Äthylenepisulfid (C₂H₄S) identifiziert, dessen Konzentration linear mit der Zahl der Laserschüsse zunahm. Die Ausbeute war der Eingangsintensität in 3,5-facher Ordnung proportional und zeigte ein Maximum für ca. 120 Torr C₂H₄. Bei Fokussierung des Lasers wurden die üblichen C₂H₄-Photolyse-Produkte (H₂, C₂H₂, etc...; siehe Abschnitt VI.1), CS₂ und Mercaptanspuren gefunden.

Die thermische Reaktion von C₂H₄ mit Schwefeldampf führt unterhalb von 2000 K nicht in nennenswertem Grad zum Episulfid. Auch CO₂- und Rubin-Laserstrahlung ergeben andere Produkte /57/.

Daher schlagen die Autoren einen Mechanismus vor, der auf der sequentiellen Multiphotonenanregung von S₈-Molekülen in der Oberfläche des Schwefelkristalls beruht. Die Absorption von 4 Photonen soll zum angeregten S₂^{*}-Molekül führen, das für $\nu' > 10$ prädissoziiert ist und S(³P)-Atome bildet, die sich dann an die C-C-Doppelbindung des Äthylens anlagern. Quantenausbeuten von 0,04 wurden beobachtet. Die Anwesenheit von S(¹D₂)-Atomen wurde ausgeschlossen, da man in diesem Fall eine größere Menge von Mercaptanen erhalten hätte (Einschiebung von S(¹D₂) in C-H-/C-C-Bindungen).

Mehrere eigene Versuche, diese Ergebnisse zu reproduzieren, mißlangen. Es wurde allerdings kein Schwefel-Einkristall, sondern ein polykristallines Pulver verwendet. Der C₂H₄-Druck betrug 100 Torr. Die Analyse wurde wie in den vorangegangenen Abschnitten (VI.1-4) im Massenspektro-

meter durchgeführt. Thiiran oder Äthylenepisulfid weist ein sehr bezeichnendes Massenspektrum auf (besonders im Vergleich zu den Mercaptanen), mit dem intensivsten Massensignal bei $M = 45$ (CHS^+).

Die zylindrische Zelle war aus Quarz gefertigt, mit Quarzfenstern (Durchmesser 25 mm) abgeschlossen und 7 cm lang. Sie wurde senkrecht gestellt; das Schwefelpulver lag in einer ca. 2 mm hohen Schicht auf dem unteren Fenster auf.

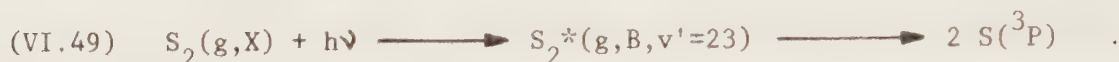
Die S_8 -Moleküle im rhombischen Schwefel absorbieren von 270 bis 180 nm etwa gleich stark /70/. Daher wurde zuerst eine Probe mit dem unfokussierten ArF-Laser (193 nm) bei der Wiederholfrequenz 1 Hz und Pulsenergien von 22 mJ (60 Pulse), 53 mJ (150 Pulse) und 77 mJ (500 Pulse) bestrahlt. Es konnte kein Thiiran festgestellt werden, nur die üblichen Photolyseprodukte des Äthylens (Abschnitt VI.1) und Spuren von Mercaptanen. Das Eintrittsfenster der Zelle wurde allmählich von innen her geschwärzt (C_2H_4 -Polymerisation).

Auch die Fokussierung des Lichtes auf die Oberfläche des Schwefelpulvers änderte an der Produktzusammensetzung nichts.

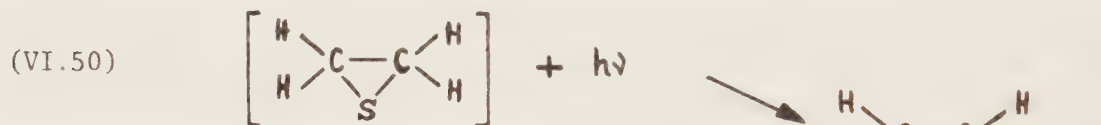
Der KrF-Laser (249 nm) bewirkte in einem neuen Versuch bei Pulsenergien von 30 mJ (125 Pulse), 55 mJ (500 Pulse), 60 mJ (1000 Pulse) und der Wiederholfrequenz 1 Hz überhaupt keine Reaktion. Erst als die Wiederholfrequenz auf 15...20 Hz erhöht wurde, konnte ein Produkt erzeugt werden, dessen höchstes Massensignal allerdings bei $M = 76$ lag: Schwefelkohlenstoff (CS_2). Auch hier wurden wieder Spuren von Mercaptanen nachgewiesen. Das Schwefelpulver im unteren Teil der Zelle hatte sich durch die intensive Lichtabsorption leicht erwärmt (schätzungsweise auf ca. 50°C).

Zur Erklärung der CS_2 -Bildung geht man am besten von dem Diradikal $\cdot\text{S}-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}_2$ aus. Möglicherweise ist es entstanden, indem tatsächlich für kurze Zeit Thiiran gebildet und wieder photolysiert wurde (Reaktion VI.50).

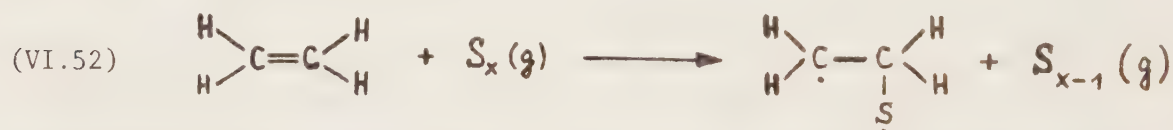
Man kann auch zumindest teilweise den von Betteridge und Yardley /69/ postulierten Anregungsmechanismus übernehmen.



Das Diradikal kann sich nun auf verschiedene Weise bilden:

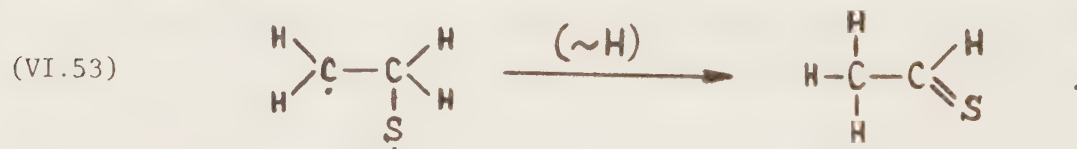


Es ist aber fraglich, ob man unbedingt die Erzeugung von $S(^3P)$ -Atomen annehmen muß, oder ob nicht



wahrscheinlicher ist.

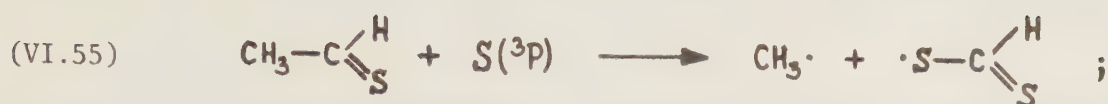
Nun könnte sich eine H-Atom-Verschiebung anschließen:



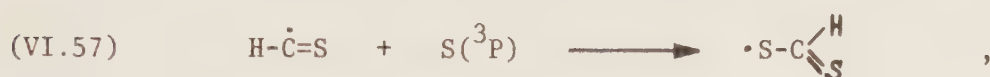
Der so entstandene Thioaldehyd absorbiert mit Sicherheit kräftig das einfallende Licht und wird dissoziiert:



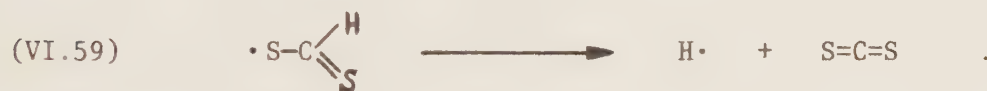
er könnte aber auch direkt mit S-Atomen (oder S_x) reagieren:



Das $\dot{H}CS$ -Radikal aus Reaktion (VI.54) kann schließlich noch ein S-Atom aufnehmen:



Zum Schluß lagert sich das $\cdot SCHS$ -Radikal sehr schnell in CS_2 und H-Atome um:



Einen schwachen Hinweis darauf, daß sich die CS_2 -Produktion auf diese Weise abgespielt haben kann, erhält man aus der Beobachtung, daß zusätzlich mit CS_2 auch noch die üblichen Photolyseprodukte des Äthylens entstanden sind, obwohl C_2H_4 bei 249 nm nicht absorbiert.

Durch die Erzeugung von Methylradikalen und besonders von H-Atomen in den Reaktionen (VI.54-56,59) werden aber ähnliche Bedingungen wie bei der direkten C_2H_4 -Photolyse geschaffen. Die H-Atome werden sehr schnell von dem im Überschuß vorhandenen C_2H_4 unter Bildung von $C_2H_5\cdot$ -Radikalen eingefangen. Sie können dann wieder zu C_4H_{10} dimerisieren, mit $CH_3\cdot$ -Radikalen zu C_3H_8 abreagieren, ...usw.

Mit dem hier beschriebenen Mechanismus ist es gelungen, die Versuchsergebnisse einigermaßen vernünftig zu erklären, wenn auch nicht der genaue Reaktionsweg festgelegt werden konnte. Wahrscheinlich sind nicht S-Atome, sondern S_x -Ketten die Träger der photochemischen Reaktionen. Andererseits lassen sich S-Atome im Grundzustand und in

angeregten Zuständen bequem durch UV-Photolyse von CS_2 oder COS /71,72/ darstellen.

Die Bildung von Thiiran ($\text{C}_2\text{H}_4\text{S}$) aus mit dem KrF-Laser angeregtem rhombischem Schwefel und Äthylengas, wie von Betteridge und Yardley /69/ beobachtet, konnte nicht bestätigt werden.

VI.6. Literatur

- /1/ P.G. Wilkinson und R.S. Mulliken,
J. Chem. Phys. 23, 1895 (1955)
- /2/ A.J. Merer und R.S. Mulliken, Chem. Rev. 69, 639 (1969)
- /3/ Y. Inel, A. Siddiqi und G.G. Meisels,
J. Phys. Chem. 75, 1317 (1971)
- /4/ P. Borrel, A. Cervenka und J.W. Turner,
J. Chem. Soc. B 1971, 2293 (1971)
- /5/ P. Potzinger, L.C. Glasgow und C. von Büнау,
Z. Naturforsch. 27a, 628 (1972)
- /6/ H. Hara und J. Tanaka, Bull. Chem. Soc. Jap. 46, 3012 (1973)
- /7/ H. Hara und J. Tanaka, Bull. Chem. Soc. Jap. 47, 1543 (1974)
- /8/ H. Hara und J. Tanaka, Bull. Chem. Soc. Jap. 48, 711 (1975)
- /9/ D.G. Hooper, M. Simon und M.H. Back,
Can. J. Chem. 53, 1237 (1975)
- /10/ M. Simon und M.H. Back, Can. J. Chem. 53, 1245 (1975)
- /11/ M.C. Sauer, Jr. und L.M. Dorfman,
J. Chem. Phys. 35, 497 (1961)
- /12/ H. Okabe und J.R. McNesby, J. Chem. Phys. 36, 601 (1962)
- /13/ R.A. Back und D.W.L. Griffiths,
J. Chem. Phys. 46, 4839 (1967)
- /14/ L.E. Brus, J. Mol. Spectr. 75, 245 (1979)
- /15/ T. Nakayama und K. Watanabe, J. Chem. Phys. 40, 558 (1964)
- /16/ P.D. Foo und K.K. Innes, Chem. Phys. Lett. 22, 439 (1973)
- /17/ M. Zelikoff und L.M. Aschenbrand,
J. Chem. Phys. 24, 1034 (1956)
- /18/ L.J. Stief, V.J. DeCarlo und R.J. Mataloni,
J. Chem. Phys. 42, 3113 (1965)
- /19/ K.H. Becker, D. Haaks und M. Schurgers,
Z. Naturforsch. A26, 1770 (1971)
- /20/ H. Okabe, J. Chem. Phys. 62, 2782 (1975)
- /21/ J.R. McDonald, A.P. Baronavski und V.M. Donnelly,
Chem. Phys. 33, 161 (1978)

- /22/ S. Takita, Y. Mori und I. Tanaka,
J. Phys. Chem. 72, 4360 (1968)
- /23/ W. Lange und H.G. Wagner, Ber. Bunsenges. 79, 165 (1975)
- /24/ M. Tsukada und S. Shida,
Bull. Chem. Soc. Jap. 43, 3621 (1970)
- /25/ A.H. Laufer und A.M. Bass, J. Phys. Chem. 83, 310 (1979)
- /26/ M. Tsukada und S. Shida, J. Chem. Phys. 44, 3133 (1966)
- /27/ D.J. LeRoy, J. Chem. Phys. 45, 3482 (1966)
- /28/ S. Shida, M. Tsukada und T. Oka,
J. Chem. Phys. 45, 3483 (1966)
- /29/ S. Shida und M. Tsukada,
Bull. Chem. Soc. Jap. 43, 2740 (1970)
- /30/ R.B. Cundall, D.A. Robinson und L.C. Pereira, "Excitation
and Deexcitation of Benzene", Adv. Photochem. 10, 147 (1977)
- /31/ K.L. Kompa in "Springer Series in Optical Sciences" 26
"Lasers and Applications", Springer-Verlag Berlin, 1980, S. 182
- /32/ W.A. Noyes, Jr. und D.A. Harter,
J. Chem. Phys. 46, 674 (1967)
- /33/ L. Kaplan und K.E. Wilzbach,
J. Amer. Chem. Soc. 90, 3291 (1968)
- /34/ N. Nakashima, H. Inoue, M. Sumitani und K. Yoshihara,
J. Chem. Phys. 73, 4693, 5976 (1980)
- /35/ J. Irina und K.C. Kurien, Chem. Commun. 1973, 738
- /36/ K. Shindo und S. Lipsky, J. Chem. Phys. 45, 2292 (1966)
- /37/ J.K. Foote, M.H. Mallon und J.N. Pitts, Jr.,
J. Amer. Chem. Soc. 88, 3698 (1966)
- /38/ L. Kaplan und K.E. Wilzbach,
J. Amer. Chem. Soc. 89, 1030 (1967)
- /39/ L. Kaplan, S.P. Walch und K.E. Wilzbach,
J. Amer. Chem. Soc. 90, 5646 (1968)
- /40/ H.R. Ward und J.S. Wishnok,
J. Amer. Chem. Soc. 90, 5353 (1968)
- /41/ F. Mellows und S. Lipsky, J. Phys. Chem. 70, 4076 (1966)
- /42/ K.J. Laidler und L.F. Loucks in "Comprehensive Chemical
Kinetics" 5, C.H. Bamford und C.F.H. Tipper (Hrsg.),
Elsevier Publ. Comp., Amsterdam, 1972, S. 98

- /43/ T. Inagaki, J. Chem. Phys. 57, 2526 (1972)
- /44/ M. Luria, M. Ofraan und G. Stein,
J. Phys. Chem. 78, 1904 (1974)
- /45/ H. Sponer, G. Nordheim, A.L. Sklar und E. Teller,
J. Chem. Phys. 7, 207 (1939)
- /46/ H.J.F. Angus, J.M. Blair und D. Bryce-Smith,
J. Chem. Soc. 1960, 2003
- /47/ K.E. Wilzbach, J.S. Ritscher und L. Kaplan,
J. Amer. Chem. Soc. 89, 1031 (1967)
- /48/ H. Lutz und G. Stein, J. Phys. Chem. 78, 1909 (1974)
- /49/ D. Bryce-Smith und H.C. Longuet-Higgins,
Chem. Commun. 1966, 593
- /50/ L.T. Scott und M. Jones, Jr., Chem. Rev. 72, 181 (1972)
- /51/ a) D. Bryce-Smith und A. Gilbert, Tetrahedron 32, 1309 (1976)
b) D. Bryce-Smith und A. Gilbert, Tetrahedron 33, 2459 (1977)
- /52/ H.R. Ward und J.S. Wishnok,
J. Amer. Chem. Soc. 90, 1085 (1968)
- /53/ T.J. Katz, E.J. Wang und N. Acton,
J. Amer. Chem. Soc. 93, 3782 (1971)
- /54/ R. Kyburz, H. Schaltegger und M. Neuenschwander,
Helv. Chim. Acta 54, 1037 (1971)
- /55/ D. Bryce-Smith, A. Gilbert und D.A. Robinson,
Angew. Chem. 83, 803 (1971)
- /56/ D. Bryce-Smith, Pure Appl. Chem. 16, 47 (1968)
- /57/ M. Luria und G. Stein, J. Phys. Chem. 76, 165 (1972)
- /58/ L. Kaplan, L.A. Wendling und K.E. Wilzbach,
J. Amer. Chem. Soc. 93, 3819 (1971)
- /59/ L. Kaplan, L.A. Wendling und K.E. Wilzbach,
J. Amer. Chem. Soc. 93, 3821 (1971)
- /60/ J. Irina und K.C. Kurien, Chem. and Ind., London, 1972, 763
- /61/ Y. Ilan, M. Luria und G. Stein, J. Phys. Chem. 80, 584 (1976)
- /62/ E. Farenhorst und A.F. Bickel, Tetr. Lett. 1966, 5911
- /63/ L. Kaplan, J.S. Ritscher und K.E. Wilzbach,
J. Amer. Chem. Soc. 88, 2881 (1966)
- /64/ J.A. Berson und N.M. Hasty, Jr.,
J. Amer. Chem. Soc. 93, 1549 (1971)

- /65/ L. Kaplan, D.J. Rausch und K.E. Wilzbach,
J. Amer. Chem. Soc. 94, 8638 (1972)
- /66/ D. Bryce-Smith und A. Gilbert, Chem. Commun. 1967, 240
- /67/ J.P. Reilly und K.L. Kompa, J. Chem. Phys. 73, 5468 (1980)
- /68/ N.N. Karlov und A.M. Prokhorov,
Soviet Phys. Uspekhi 20, 721 (1977)
- /69/ D.R. Betteridge und J.T. Yardley,
Chem. Phys. Lett. 62, 570 (1979)
- /70/ G. Rathenau, Physica 3, 42 (1936)
- /71/ H.E. Gunning und O.P. Strausz, Adv. Photochem. 4, 143 (1966)
- /72/ D.J. Kligler, H. Pummer, W.K. Bischel und C.K. Rhodes,
J. Chem. Phys. 69, 4652 (1978)

VII. SCHLUSSWORT

Die hier präsentierte Arbeit läßt sich wie folgt zusammenfassen:

Zunächst wurden die UV-Exciplexlaser im Detail beschrieben, da auch ein beträchtlicher Teil der zur Verfügung stehenden Zeit auf den Aufbau eines solchen Lasers verwendet worden war.

Anschließend wurde der Problemkreis ArF-Laser-Abstimmung und Anregung der (2-0)-Cameron-Banden von CO behandelt, der jedoch experimentell nicht befriedigend abgeschlossen werden konnte.

Zum Thema "Beschleunigung von Reaktionen durch Photokatalysatoren" wurde das diesbezügliche Potential der Verbindung $\text{Fe}(\text{CO})_5$ am Austausch zwischen H_2 und D_2 untersucht. Das angeregte $\text{Fe}(\text{CO})_5^*$ kann je nach den Reaktionsbedingungen sensibilisierend oder katalytisch wirken.

Auf dem Gebiet der Diboran-Photochemie bei 193 nm und der BH_3 -Reaktionen konnten neue Erkenntnisse gewonnen werden. Mit der B_2H_6 -Photolyse bei 193 nm wurde eine neue Quelle für BH_3 demonstriert, deren Quantenausbeute zu etwa 2,0 bestimmt werden konnte. Die Kinetik der UV-laserinduzierten B_2H_6 -Deuterierung wurde genauer untersucht und als Kettenreaktion identifiziert.

Ein Übersichtskapitel am Schluß berichtet über fünf nur kurz studierte Beispiele für photochemische Anwendungen der UV-Laserstrahlung.

In der Gasphase wurden Äthylen, Acetylen und Benzol bei 193 nm photolytisiert. Die Ergebnisse wurden im Zusammenhang mit der Literatur diskutiert und weisen nur im Fall des Acetylens einen bemerkenswerten Unterschied zu bereits Bekanntem auf: Bei 193 nm regt man C_2H_2 nur in einen Zustand an, der danach einen molekularen Zerfallsmechanismus einleitet.

Die Bestrahlung wässriger Benzollösungen mit fokussierter 249 nm-Strahlung führte offenbar über die Multiphotonenionisation von C_6H_6 in H_2O und über Ionenrekombination zur Phenolbildung. Diese Art von Photochemie ist bisjetzt noch nicht betrieben worden.

Fester Schwefel, der in einer Äthylenatmosphäre mit dem KrF-Laser (249 nm) bestrahlt wurde, reagierte nicht zum erwarteten Äthylenepisulfid, sondern zu Schwefelkohlenstoff.

In den Kapiteln (III) bis (VI) dieser Arbeit sind acht verschiedene Teilbereiche der Photochemie dargestellt, wobei es jeweils darum ging, einen besonderen Aspekt des UV-Lasers gegenüber herkömmlichen Lichtquellen auszunutzen. Der Schwerpunkt lag auf den Diboran/Boran-Reaktionen (Kapitel V), aber auch auf den anderen Gebieten lassen sich die neuen Laser vorteilhaft einsetzen.

D A N K S A G U N G

An erster Stelle möchte ich Herrn Prof. Dr. K.L. Kompa meinen tiefsten Dank aussprechen für sein förderndes Interesse und die Möglichkeit, diese Arbeit an seinem Institut auszuführen.

Ganz besonders möchte ich Herrn Prof. Dr. S.H. Bauer, Cornell University (USA) für seine Anregung der Diboran-Experimente (Kap. V) und für die überaus wertvollen Diskussionen über dieses Thema und die H_2/D_2 -Austauschreaktion (Kap. IV) danken.

Herrn Dr. G. Fußstetter aus dem Arbeitskreis von Prof. Dr. H. Nöth (Institut für Anorganische Chemie der LMU) bin ich sehr verbunden für die Darstellung des Diborans, ebenso Herrn Dr. F. Rebentrost für die Unterstützung bei der Aufstellung des Kinetik-Rechenprogrammes zur Simulation der B_2H_6 -Photolyse (Kap. V).

Prof. Dr. J.P. Reilly, University of Indiana (USA) danke ich für zahlreiche Diskussionen über die Anregung des CO-Cameron-Systems (Kap. III).

Bei Herrn Dr. W. Fuß bedanke ich mich für anregende Diskussionen über allgemeine chemische Probleme und bei Herrn Dr. K. Hohla für einige Anmerkungen über das Thema der UV-Laser (Kap. II).

Für technische Hilfeleistungen danke ich der Institutswerkstatt unter der Leitung von Herrn H. Ritter, den beiden Glasbläsern W. Landgraf und K. Fritsch und den Technikern des UV-Labors.

Nicht zuletzt gilt mein Dank noch Frau J. Pfister für das sorgfältige Anfertigen der Zeichnungen und Frä. G. Kreitmayer, die das Manuskript mit viel Mühe in die lesbare Form überführte.

LEBENS LAUF

Name: Manfred Peter Irion

Geburtsdatum/-ort: 21.10.1951 in Worms/Rhein

Eltern: Rudolf Irion und
Hildegard Irion, geb. Naas

1958-62: Volksschule Worms-Pfiffligheim

1962-70: Gauß-Gymnasium Worms

8.6.1970: Reifeprüfung

1972-77: Studium der Chemie an der TH Darmstadt
(Schwerpunkt: Physikalische Chemie)

25.11.1974: Diplomvorprüfung Chemie ("sehr gut")

April 1976: Aufnahme in die Studienstiftung des Deutschen
Volkes als Stipendiat

Okt. 1976-Juni 1977: Diplomarbeit bei Prof. Dr. Alarich Weiss:
"Untersuchung der H-Brückenbindung in Ein-
kristallen von $\text{Na}_2\text{ZnCl}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ mittels
NMR-Hochfeld-Spektroskopie"; veröffentlicht

15.6.1977: Diplomhauptprüfung Chemie ("sehr gut")

Juli 1977-März 1978: Forschungsaufenthalt an der Universität Bordeaux I
(Frankreich); Arbeit über: "Ionenleitende Gläser
im System B_2O_3 - Li_2O - LiCl und deren IR- und Raman-
Spektroskopie"; veröffentlicht

seit 1979: Mitglied der GDCh und der Deutschen Bunsengesell-
schaft für physikalische Chemie

Apr. 1978-Apr. 1981: Stipendiat der Max-Planck-Gesellschaft;
Doktorarbeit bei Prof. Dr. K.L. Kompa:
"Beiträge zur Anwendung des ArF-Exciplex-Lasers
in der Photochemie"; 2 Veröffentlichungen

seit April 1981: Wissenschaftlicher Angestellter des Max-Planck-
Institutes für Quantenoptik, Garching

